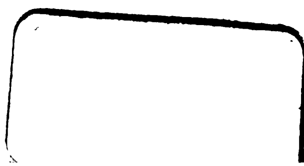

SIGILLVM ACADEMIAE HARVARDIANAE IN NOV ANG
CHRISTO ET ECCLESIAE
VE RI TAS





Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Elsas, A. Fock, C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, A. Partheil, F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1889.

Fünftes Heft.

(Ausgegeben April 1894.)

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1894.

ANKÜNDIGUNG.

Mit dem Bericht für 1886 ist das vorliegende Werk, der

Jahresbericht der Chemie

in den unterzeichneten Verlag übergegangen. Richtung und Ziele des Unternehmens, sowie Art und Weise der Berichterstattung werden dadurch nicht geändert. Es wird nach wie vor das Bestreben des Herausgebers sein, der das Werk nunmehr seit mehr als einem Jahrzehnt geleitet, durch Gediegenheit und Uebersichtlichkeit, unbeschadet der möglichsten Kürze der Darstellung, dasselbe praktisch und brauchbar zu gestalten. Was im Uebrigen den namentlich von der „Deutschen chemischen Gesellschaft" geäusserten Wunsch nach dem rascheren Erscheinen betrifft, so betonen Verleger und Herausgeber, dass sie mit aller Energie sowie mit allen zulässigen Mitteln dieses Ziel zu erreichen sich bestreben wollen. Es wird dabei gewünscht und gehofft, dass sie hierin nicht nur der kräftigen Unterstützung der Herren Mitarbeiter, sondern auch der Beihülfe der gesammten chemischen Welt sich zu erfreuen haben werden, als deren Ausdruck wohlwollendes Entgegenkommen erwartet wird.

Der Herausgeber: **F. Fittica.**

Die Verleger: **Friedrich Vieweg & Sohn.**

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

CHEMIE,

Physik und Krystallkunde.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1889.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1895.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Elsas, A. Fock, C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1889.

Zweiter Theil.

Organische Chemie von „Sulfosäuren“ bis Schlufs, analytische Chemie und technische Chemie.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895.

Für den vorliegenden zweiten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

Die Fortsetzung der organischen Chemie von Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen), Dr. Laar (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Weltner (Gährung, Fäulnifs und Fermente);

Die analytische Chemie von Professor Bornträger;

Die technische Chemie von Professor Suida.

Am 11. October 1889 ist der Physiker J. P. Joule (geb. 24. Dec. 1818), im Jahre 1889 sind ferner folgende Chemiker aus der Reihe der Lebenden ausgeschieden:

C. Th. Barfoed (geb. 1816, gest. 29. April 1889), J. S. Brazier (geb. 7. März 1825, gest. 14. Januar 1889), M. E. Chevreul (geb. 31. August 1786, gest. 9. April 1889), L. Chiozza (geb. 23. December 1828, gest. 21. Mai 1889), J. Dale (geb. 11. Mai 1815, gest. 31. Mai 1889), A. F. Duflos (geb. 2. Februar 1802, gest. 9. October 1889), A. Geuther (geb. 23. April 1833, gest. 25. August 1889), O. Jacobsen (geb. 25. Juni 1840, gest. 24. August 1889), H. Leplay (geb. 1813, gest. Juli 1889), R. Leuckart (geb. 1854, gest. 24. Juli 1889), C. L. Leverkus (geb. 4. November 1804, gest. 1. Februar 1889), D. Mamone-Capria (geb. 1806, gest. 15. December 1889), W. Michler (gest. 26. November 1889), Cl. A. Nativelle (geb. 1812, gest. 25. März 1889), J. Percy (geb. 1817, gest. 19. Juni 1889), P. Perrenoud (geb. 19. Februar 1846, gest. 24. December 1889), G. A. Quesneville (geb. 1. Januar 1810, gest. 14. November 1889), O. Rees (geb. 1813,

gest. 26. November 1889), R. Romanis (geb. 1854, gest. 13. April 1889), E. Ronalds (geb. 1819, gest. 9. September 1889), Warren de la Rue (geb. 18. Januar 1815, gest. 19. April 1889), W. Stein (geb. 1811, gest. 6. December 1889), Béla Vangel (geb. 1857, gest. 5. December 1889), A. Vogel (geb. 14. August 1817, gest. 14. August 1889), D. Waldie (geb. 1811, gest. 1889), P. Weselsky (geb. 1828, gest. 14. November 1889), J. Williams (geb. 9. März 1824, gest. 3. März 1889), N. Zardella (geb. 1813, gest. 16. November 1889).

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Organische Chemie (Fortsetzung).

Sulfosäuren der Fettreihe:

Sulfosäuren der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Alkaloïde; Bitterstoffe:

a) Alkaloïde.

Thierchemie:

Gährung, Fäulnifs und Fermente:

a) *Gährung und Fäulnifs.*

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Seite

Apparate:

Säuren der Fettreihe:

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen:

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Heizung und Beleuchtung:

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte:

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe):

Photographie:

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Accad. dei Lincei Rend. bedeutet:	Atti della reale Accademia dei Lincei; Rendiconti publicati per cura dei Segretari. — Roma.
Am. Acad. Proc. bedeutet:	Proceedings of the American Academie of arts and sciences.
Am. Chem. J. "	American Chemical Journal: edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.
Ann. Chem. Pharm. "	Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.
Ann. Chem. "	Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von H. Kopp, A. W. v. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg.
Ann. chim. farm. "	Annali di Chimica e di Farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano.
Ann. chim. phys. "	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Boussingault, Berthelot, Pasteur, Friedel, Becquerel, Mascart. — Paris.
Ann. min. "	Annales des mines, publiées sous l'autorisation du ministre des travaux publics. — Paris.
Ann. Phys. "	Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. v. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.
Ann. Phys. Beibl. "	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.
Arch. néerland. "	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par le Secrétaire de la Société. — La Haye.
Arch. Pharm. "	Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.
Arch. ph. nat. "	Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.

Belg. Acad. Bull.	bedeutet:	Bulletin de l'académie Royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles.
Ber.	„	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berl. Akad. Ber.	„	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Biederm. Centr.	„	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Landwirthschafts-Betrieb. Referirendes Organ für naturwissenschaftliche Forschungen in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft. Fortgesetzt unter der Redaction von Prof. Dr. Moritz Fleischer. — Leipzig.
Bull. soc. chim.	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc.; par MM. de Becchi, de Clermont, Clève, Fauconnier, Fernbach, Friedel, Grimaux, Henninger, F. Leblanc, Oechsner de Coninck, Rocques, G. Salet, Th. Schneider, C. Vincent, E. Willm. Secrétaire de la redaction: M. Oechsner de Coninck. — Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. Ind. J.	„	The Journal of the society of chemical Industrie. Editor: Watson Smith. — Manchester.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Chemikerzeit.	„	Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redacteur: Dr. G. Krause. — Cöthen.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman und F. Fischer; jetzt unter Mitwirkung von C. Engler von A. Hollenberg und H. Kast. — Stuttgart.
Gazz. chim. ital.	„	Gazzetta chimica italiana. — Palermo.
JB. f.	„	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von A. Bornträger, O. T.

		Christensen, A. Elsas, A. Fock, C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner, herausgegeben von F. Fittica. — Braunschweig.
J. pr. Chem.	bedeutet:	Journal für praktische Chemie, herausgegeben von E. v. Meyer. — Leipzig.
Landw. Jahrb.	„	Landwirthschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirthschaft und Archiv des königl. preussischen Landes-Oekonomie-Collegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin.
Landw. Vers.-Stat.	„	Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.
Leipz. naturf. Ges. Ber.	„	Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.
Lond. R. Soc. Proc.	„	Proceedings of the Royal Society of London.
Monatsh. Chem.	„	Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. — Wien.
Monit. scientif.	„	Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
N. Petersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.
N. Y. Acad. Ann.	„	Annals of the New York Academie of Sciences. — New York.
Pharm. J. Trans.	„	Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas	bedeutet:	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas par MM. W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans jr. — Leiden.
Rep. Br. Assoc.	bedeutet:	Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
Russ. Zeitschr. Pharm.	„	Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Johanson.

Sill. Am. J. bedeutet:	The American Journal of Science. Editors: J. D. and E. S. Dana. — Newhaven.
Staz. sperim. agrar. ital. bedeutet:	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratorii di Chimica agraria del Regno, publicato sotto gli auspici del Ministero di Agricoltura; diretto dal Pasquale Freda. — Roma.
Wien. Akad. Ber. bedeutet:	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Wien. technol. Mitth. „	Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums in Wien; Fachschrift für die chemische Seite der Textilindustrie. Redigirt von F. W. Exner. — Wien.
Zeitschr. anal. Chem. „	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. und H. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. angew. Chem. „	Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie; herausgegeben von Ferdinand Fischer. — Berlin.
Zeitschr. Kryst. „	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.
Zeitschr. physiol. Chem. „	Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresberichte bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte:*

Aluminium	Al=27,02	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120[1]	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kupfer	Cu=63,5	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=9,1[2]	Lanthan	La=138,22[4]	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Nickel	Ni=59	Thulium	Tm=170,7
Cer	Ce=92	Niob	Nb=94	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=199	Uran	Ur=240
Chrom	Cr=52	Palladium	Pd=106	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=142,124[3]	Phosphor	P=31	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Platin	Pt=197	Wismuth	Bi=208,6[6]
Erbium	Er=166	Quecksilber	Hg=200	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=104	Ytterbium	Yb=173
Gallium	Gl=70	Rubidium	Rb=85,4	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=104	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Sauerstoff	O=16	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=198	Scandium	Sc=43,980[5]	Zirkonium	Zr=90
Jod	J=127				

[1]) Bongartz, JB. f. 1883, 34 f. — [2]) Nilson und Pettersson, JB. f. 1884, 61 f.; auch Humpidge, Lond. R. Soc. Proc. **38**, 188 (1885). — [3]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [4]) P. T. Clève, JB. f. 1883, 36 f. — [5]) JB. f. 1881, 7. — [6]) Marignac, JB. f. 1883, 39.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hundertheilige Scala.

Für die Bezeichnung der **Maſse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschluſs des Bundesrathes durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden:

A. Längenmaſse.

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmaſse.

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaſse.

Cubikmeter	cbm	Cubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Cubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte.

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Maſseinheiten.

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal.		

Berichtigungen.

Im JB. f. 1878.

S. 347 Z. 15 v. o. statt R. Dehmel lies B. Dehmel.

Im JB. f. 1886.

S. 316 Z. 12 v. o. statt Dacomo lies Daccomo; daselbst Anm. [3]) statt 1884 lies 1885.

Im JB. f. 1887.

S. 1879 Anm. [2]) statt JB. f. lies Ber. und Anm. [4]) statt 1886 lies 1885.

Im JB. f. 1888.

S. 329 Z. 7 v. o. statt Longuinine lies Louguinine.
S. 1367 Z. 7 v. o. statt $-N(NOH)-CH_3$ lies $-C(NOH)-CH_3$.
S. 1519 Z. 4 v. u. statt *Chlorcyanhydrat* lies *Chloralcyanhydrat*.
S. 2165 Z. 5 v. o. statt *Disulfaminsäuresulfinids* lies *Disulfaminbenzoësäuresulfinids*.
S. 2558 Z. 8. v. o. statt *Perenospora* lies *Peronospora*.
S. 2689 Z. 1 v. u. statt das lies dafs.
S. 2730 Z. 11 v. o. statt craquelés lies craquelée.
S. 2916 links Z. 27 v. u. statt Bandouin lies Baudouin.
S. 2917 links hinter Z. 23 v. o. schalte ein: Baudouin (G.) siehe Hénocque (A.).
S. 3069 links Z. 8 v. o. ist das Komma vor schwefels. zu streichen.
S. 3183 rechts Z. 19 u. 20 v. o. statt Hexachlordiketohexahydrobenzol lies Hexachlordiketotetrahydrobenzol.

Im JB. f. 1889.

S. 67 Z. 8 v. o. statt einer lies eine.
S. 71 Z. 3 v. o. statt dem Elemente lies den Elementen.
S. 74 Z. 12 v. o. statt Antoxydation lies Autoxydation.

S. 246 Z. 11 v. o. statt **Moisson** lies **Moissan.**

S. 337 Z. 12 v. o. statt $Fe_{1/3}$ lies $Fe_{2/3}$.

S. 423 Z. 11 v. u. statt *Orysulfhydrate* lies *Oxysulfhydrate.*

S. 616 Z. 8/9 v. o. statt *Phenylpropionsäure* lies *Phenylpropiolsäure.*

S. 630 Z. 6 v. u. statt *Benzolphenyläthylthiocarbamid* lies *Benzoylphenyläthylthiocarbamid.*

S. 632 Anm. [2]) statt Ber. lies JB. f.

S. 764 Z. 9/10 v. u. statt *Nitro-o-chlor-p-toluol* lies *Nitro-o-chlor-p-bromtoluol.*

S. 842 Z. 17 v. o. statt *m-Amidocuminsäure-Aethyläther* lies *m-Amidocuminsäure-Methyläther* und Marginaltitel statt m-Amidocuminsäure-Aethyläther lies m-Amidocuminsäure-Methyläther.

S. 915 Z. 9 v. o. statt $NO_2-C_6H_4-CO-NH-CO-C_6H_4-NH_2$ lies $NO_2-C_6H_4-CO-NH-CO-C_6H_4-NO_2$.

S. 1008 Z. 8 v. o. und Z. 10 v. u. statt C_5NH_8 lies C_5NH_9.

S. 1483 Z. 1/2 v. u. statt *p-Dioxytriphenylmethanbenzoësäure-Aethyläther* lies *p-Dioxytriphenylmethanbenzoësäureäther* und Z. 9 v. u. statt *essigsäure-Aethyläther* lies *essigsäureäther.*

S. 1485 Z. 4 v. o. statt *Dithymolphenylmethanessigsäure-Aethyläther* lies *Dithymolphenylmethanessigsäureäther.*

S. 1496 Z. 1 v. o. statt *m-Monooxyzimmtsäure-Aethyläther* lies *m-Monooxyzimmtsäure-Methyläther.*

S. 1886 Z. 16 v. o. statt *Monojodmethylsulfon* lies *Monojodmethylphenylsulfon.*

S. 2601 Z. 24 v. o. statt **Stracke** lies **Strache.**

S. 2603 Z. 4 v. u. statt 285 lies 293.

S. 2749 Z. 1 v. u. statt **Sebelin** lies **Sebelien.**

S. 2820 Marginaltitel statt Wasser lies Wasser-.

S. 2890 rechts Z. 11 v. o. statt **Moisson** lies **Moissan.**

Sulfosäuren der Fettreihe.

E. Fromm[1]) machte im Anschlufs an eine frühere Notiz[2]) eingehendere Mittheilungen über Seine Untersuchungen über *Di-* und *Trisulfone*, im Besonderen über die *Disulfone* von den allgemeinen Formeln $\overset{I}{R}HC(SO_2\overset{I}{R})_2$ und $H_2C(SO_2\overset{I}{R})_2$ und ihre Substitutionsproducte, speciell die Disulfonbromide. Diese Disulfone besitzen, indem der Methenyl- resp. Methylenwasserstoff unter dem Einflufs der beiden stark negativen Sulfurylgruppen leicht beweglich und ersetzbar wird, saure Eigenschaften, was sich einmal durch ihre Eigenschaft, in alkoholischer oder Benzollösung mit Natrium Wasserstoff zu entwickeln, kundgiebt, und ferner auch durch ihr Verhalten gegen Alkalilaugen. Alle hierher gehörigen Disulfone sind in Alkalien leichter löslich, als in Wasser und werden aus diesen Lösungen durch Säuren, schon Kohlensäure, niedergeschlagen. Hierin besitzen die Disulfone der allgemeinen Formeln $H_2C(SO_2\overset{I}{R})_2$ und $\overset{I}{R}HC(SO_2\overset{I}{R})_2$ eine Reactionsfähigkeit, welche den aus den Mercaptolen gebildeten Disulfonen, $\overset{II}{R}C(SO_2\overset{I}{R})_2$, nicht zukommt. Unter einander unterscheiden sich die Disulfone mit sauren Eigenschaften dadurch, dafs die Methenyldisulfone, $\overset{I}{R}HC(SO_2\overset{I}{R})_2$, ebenso wie die aus den Mercaptolen gebildeten, weder von Alkalien noch von nascirendem Wasserstoff angegriffen werden, wogegen die Methylendisulfone, $H_2C(SO_2\overset{I}{R})_2$, sowohl beim Erhitzen mit Natriumalkoholat, als auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam gespalten, resp. reducirt werden. In Betreff der Bromide von den Typen $\overset{I}{R}BrC(SO_2\overset{I}{R})_2$ und $Br_2C(SO_2\overset{I}{R})_2$ ergab die Untersuchung, dafs dieselben mit Leichtigkeit ihr Halogen an kochende Alkalien abgeben, dafs die dabei zu erwartenden Alkohole, $\overset{I}{R}(HO)C(SO_2\overset{I}{R})_2$ und $(HO)_2C(SO_2\overset{I}{R})_2$, aber nicht entstehen, dafs vielmehr ein Theil des Bromides zu

[1]) Ann. Chem. 253, 135. — [2]) JB. f. 1888, 2114.

117*

nicht bromirtem Disulfon reducirt wird, unter gleichzeitiger Oxydation eines anderen Theiles zu Sulfosäure und Schwefelsäure. Obwohl sich die Bromide der Methylendisulfone, $Br_2C(SO_2\overset{I}{R})_2$, gegen kochende Alkalien ebenso verhalten wie die der Methenyldisulfone, $\overset{I}{R}BrC(SO_2\overset{I}{R})_2$, unterscheiden sie sich doch von den letzteren in ihrem Verhalten gegen Natriummercaptid dadurch, dafs bei denselben ein Bromatom durch ein schwefelhaltiges Radical ersetzbar ist, während gleichzeitig das andere Halogenatom dabei durch Wasserstoff substituirt wird. Durch diese Reaction entsteht ein Methenyldisulfonsulfid, $HC\equiv[-S\overset{I}{R}, =(SO_2\overset{I}{R})_2]$, welches bei der Oxydation ein Trisulfon, $HC(SO_2\overset{I}{R})_3$, liefert, das an seinem Methenylwasserstoff unter dem Einflufs dreier an ein Kohlenstoffatom geketteten Sulfurylgruppen stärker saure Eigenschaften besitzt als die Methenyl- und Methylendisulfone.

Methenyldisulfone, $\overset{I}{R}-CH(SO_2\overset{I}{R})_2$. *Aethylidendiäthylsulfon*, $H_3C-CH(SO_2C_2H_5)_2$, von Baumann und Escales[1]) durch Oxydation der α-Dithioäthylpropionsäure dargestellt, wurde durch Oxydation des Aethylmercaptals des Acetaldehydes mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dargestellt und erwies sich als vollständig identisch mit dem von Baumann und Escales erhaltenen Disulfon. Es schmilzt bei 75°, siedet bei circa 220°, wobei eine Zersetzung und Abspaltung von schwefliger Säure eintritt, und ist isomer mit dem von Otto[2]) dargestellten, bei 133 bis 137° schmelzenden Aethylendiäthylsulfon. Das bisher nicht bekannte *Aethylmercaptal* des *Acetaldehydes*, $H_3C-CH(SC_2H_5)_2$, wurde durch Behandeln einer Mischung von Acetaldehyd und Aethylmercaptan mit Chlorzink als farbloses, süfslich unangenehm riechendes, unter geringer Zersetzung bei 185 bis 187° siedendes Oel erhalten, welches leichter als Wasser ist. *Aethylidendiäthylsulfonbromid*, $H_3C-CBr(SO_2C_2H_5)_2$, ebenfalls schon von Baumann und Escales (l. c.) erhalten, entsteht bei längerem Stehen des Disulfons mit Bromwasser und krystallisirt aus wässeriger Lösung in bei 115° schmelzenden Büscheln. Dasselbe

[1]) Ber. 1886, 2814. — [2]) JB. f. 1887, 1861.

spaltet das Brom ebenso leicht wie durch freies Alkali, so auch durch Natriumäthylat, Natriummercaptid, Anilin und Neutralsalze der Alkalien ab; es gelang aber auf keine Weise, dabei einen Körper $H_3C-C(OH)(SO_2C_2H_5)_2$ oder Substitutionsproducte des Disulfons zu gewinnen. In allen Fällen wurde das freie, nicht bromirte Disulfon zurückgebildet neben verschiedenen Oxydationsproducten. *Aethylidendiäthylsulfonchlorid*, $H_3C.CCl(SO_2C_2H_5)_2$, wurde nicht erhalten bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Disulfon im geschlossenen Rohre, auch nicht durch Einleiten von Chlorgas in das geschmolzene Disulfon. Es entstand aber, als eine stets mit Chlor gesättigt gehaltene, wässerige Lösung des Disulfons längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde und bildete sich auch bei der Einwirkung von Benzolsulfonchlorid und Natriumäthylat auf das Disulfon. Es krystallisirt in bei 102 bis 103° schmelzenden Nadeln. *Aethylidendiäthylsulfonjodid*, $H_3C-CJ(SO_2C_2H_5)_2$, entsteht direct aus dem Disulfon und Jod unter Austritt von Jodwasserstoffsäure; es bildet bei 128 bis 129° schmelzende Nadeln. — *Diäthylsulfondimethylmethan* (*Sulfonal*), $(H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, wurde beim Kochen einer stark alkalischen, wässerigen Lösung des Aethylidendiäthylsulfons mit Jodmethyl am Rückflufskühler erhalten; es schmilzt bei 125 bis 126° und ist völlig identisch mit der von Baumann [1]) aus dem Aethylmercaptol des Acetons gewonnenen Verbindung. *Diäthylsulfonäthylmethylmethan*, $(C_2H_5-, CH_3-)=C(SO_2C_2H_5)_2$, wurde dargestellt durch Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl und Natriumalkoholat auf Aethylidendiäthylsulfon; es bildet kurze, dicke, quadratische, bei 76° schmelzende Krystalle. Gleichfalls erhalten wurde es durch Oxydation des Aethylmercaptols des Aethylmethylketons mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure. Letzteres, das *Aethylmercaptol* des *Aethylmethylketons*, $(C_2H_5-, CH_3-)=C(SC_2H_5)_2$, entsteht aus Aethylmercaptan und Aethylmethylketon unter dem Einflufs von Chlorzink als farblose, übelriechende, ölige, auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit. *Aethylmercaptal des Propionaldehydes*, $H_3C-H_2C-HC(SC_2H_5)_2$, analog aus Propion-

---

1) Ber. 1886, 2806.

aldehyd (1 Mol.) und Aethylmercaptan (2 Mol.) mittelst Chlorzink dargestellt, bildet ein farbloses, übelriechendes, bei 196 bis 200° siedendes, auf dem Wasser schwimmendes Oel. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure liefert es *Propylidendiäthylsulfon* und daneben Aethylsulfosäure, wodurch festgestellt ist, dafs bei der Oxydation der Mercaptole der Fettreihe, wenn Zerfall eintritt, immer der dem Mercaptan entsprechende Rest abgespalten wird. — Das *Propylidendiäthylsulfon*, H_3C–H_2C–$C(SO_2C_2H_5)_2$, bildet in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, seideglänzende, bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln. Das *Aethylmercaptal des Isobutyraldehydes*, $(H_3C)_2HC$–$HC(SC_2H_5)_2$, bildet eine übelriechende, ölige, auf dem Wasser schwimmende, bei 200 bis 210° siedende Flüssigkeit. Dasselbe liefert bei der Oxydation *Isobutylidendiäthylsulfon*, $(H_3C)_2HC$–$HC(SO_2C_2H_5)_2$, als in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, seideglänzende, bei 94° schmelzenden Nadeln. Dieses ist isomer sowohl mit dem bei 76° schmelzenden Diäthylsulfonäthylmethylmethan, als auch mit dem von Otto[1]) dargestellten, bei 155° schmelzenden Aethylendipropylsulfon. Das *Aethylmercaptal des Benzaldehydes*, $C_6H_5CH_4(SC_2H_5)_2$, stellt eine farblose, unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit vor, welche bei 250 bis 255° unter Zersetzung überdestillirt. Das durch Oxydation desselben entstehende *Benzylidendiäthylsulfon*, $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$, bildet kurze, bei 133 bis 134° schmelzende Nadeln. *Diäthylsulfonphenylmethylmethan*, $C_6H_5(CH_3)C(SO_2C_2H_5)_2$, durch Erhitzen von Benzylidendiäthylsulfon mit Jodmethyl und Natriumalkoholat dargestellt, zeigt bei 100 bis 101° schmelzende Nadeln. — Methylendisulfone, $H_2C(SO_2R)_2$. Das *Aethylmercaptal des Formaldehydes*, $H_2C(SC_2H_5)_2$, entsteht beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von Methylenchlorid oder Methylenjodid mit Natriumäthylmercaptid als farbloses, bei 178 bis 181° siedendes Oel. Dasselbe liefert bei der Oxydation *Diäthylsulfonmethan*, $H_2C(SO_2C_2H_5)_2$, welches, identisch mit dem von Baumann[2]) durch Oxydation des Trithioameisensäureesters erhaltenen Di-

[1]) JB. f. 1887, 1861. — [2]) Ber. 1886, 2806.

sulfon, in bei 104° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther und Eisessig schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Es wird von siedender, wässeriger Kalilauge nicht angegriffen, dagegen beim Erhitzen mit Natriumalkoholat zersetzt, auch wird es durch Natriumamalgam in wässeriger Lösung reducirt. Durch Kochen seiner wässerig-alkalischen Lösung mit Jodmethyl wird es in das bei 125 bis 126° schmelzende *Diäthylsulfondimethylmethan* (*Sulfonal*), $(H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, und analog durch Behandeln mit Jodäthyl in das bei 86 bis 88° schmelzende *Diäthylsulfondiäthylmethan*, $(C_2H_5)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, übergeführt. *Diäthylsulfondichlormethan*, $Cl_2C(SO_2C_2H_5)_2$, entsteht beim Durchleiten von Chlor durch eine wässerige Lösung des Disulfons in langen, bei 98 bis 99° schmelzenden Nadeln. *Diäthylsulfondibrommethan*, $Br_2C(SO_2C_2H_5)_2$, wird beim Behandeln der wässerigen Lösung des Disulfons mit Bromwasser in langen, spiefsigen, bei 131° schmelzenden Nadeln erhalten. Ein Monobromid wurde auf keine Weise gewonnen. Gegen wässerige Alkalien verhält sich das Dibromid wie das Aethylidendiäthylsulfonbromid. Zwar werden durch kochende Alkalien die beiden Bromatome mit Leichtigkeit abgespalten, es entsteht aber weder der zu erwartende Alkohol, $(OH)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, noch die entsprechende Carbonylverbindung; vielmehr findet auch hier unter Reduction des Dibromids die völlige Oxydation eines anderen Theiles des Disulfons statt, so dafs als Product dieser Einwirkung Schwefelsäure, Sulfosäure und freies Disulfon auftreten. *Diäthylsulfondijodmethan*, $J_2C(SO_2C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man Diäthylsulfonmethan mit Jodjodkaliumlösung einige Tage dem directen Sonnenlicht aussetzt; es bildet Nadeln, welche sich bei 170° bräunen und bei 176 bis 177° schmelzen. Das *Phenylmercaptal des Formaldehydes*, $H_2C(SC_6H_5)_2$, entsteht als braungelbes, in Wasser untersinkendes Oel beim Kochen alkoholischer Lösungen von Methylenchlorid und Natriumphenylmercaptid. Es liefert bei der Oxydation *Diphenylsulfonmethan*, $H_2C(SO_2C_6H_5)_2$, welches in bei 118 bis 119° schmelzenden, in Wasser schwer, in Benzol und Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt. In Kalilauge löst sich das Disulfon bei gelindem Erwärmen auf und wird

durch Säuren aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Es gelingt aber nicht, wie beim Diäthylsulfonmethan, die beiden Wasserstoffatome in dem Disulfon durch Brom zu ersetzen, dagegen läſst sich die Substitution der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle hier leichter bewirken als beim Diäthylsulfonmethan. *Diphenylsulfondimethylmethan*, $(CH_3)_2C(SO_2C_6H_5)_2$, entsteht beim Kochen des Diphenylsulfonmethans mit Jodmethyl und Natronlauge; es zeigt den Schmelzpunkt 182°. Ganz analog wird das bei 130 bis 131° schmelzende *Diphenylsulfondiäthylmethan*, $(C_2H_5)_2C(SO_2C_6H_5)_2$, erhalten. — Versuche zur Darstellung von *Trisulfonen* wurden folgende angestellt: Einmal wurde Aethylidendiäthylsulfonbromid mit Natriummercaptiden behandelt, um daraus Körper von der Constitution $H_3C-C\equiv[-S\overset{I}{R}, =(SO_2C_2H_5)_2]$ zu erhalten, welche sich zu Trisulfonen hätten oxydiren lassen können, und dann wurde versucht, mittelst Natronlauge aus Aethylidendiäthylsulfon und Benzolsulfochlorid Chorwasserstoff abzuspalten und so direct ein Trisulfon darzustellen. Beide Reactionen lieferten aber kein Trisulfon, sondern verliefen, wie oben schon beschrieben, in anderem Sinne. Dagegen gelang die Darstellung von Trisulfon durch Ueberführung des Diäthylsulfondibrommethans (1 Mol.) mittelst Phenylmercaptan (1 Mol.) und Natronlauge (3 Mol.) in *Diäthylsulfonthiophenylmethan*, $C_6H_5SCH(SO_2C_2H_5)_2$. Dasselbe bildet schöne, glasglänzende, bei 86° schmelzende, in kaltem Wasser gar nicht, in heiſsem Wasser schwer, aber schon in kalter Natronlauge leicht lösliche Täfelchen. Aus Carbonaten treibt es Kohlensäure aus, indem es sich löst; es wird aus solchen Lösungen durch Essigsäure wieder gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit röthlicher, rasch braun werdender Farbe, beim Erhitzen im Rohre giebt es Mercaptandämpfe aus. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird es in *Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan*, $C_6H_5SO_2HC(SO_2C_2H_5)_2$, übergeführt. Das Trisulfon löst sich in Alkohol schwerer als in Wasser und wird aus wässeriger Lösung durch concentrirte Säuren ausgeschieden. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in schneeweiſsen, bei 165 bis 166° schmelzenden Nadeln. Die wässerige Lösung des Trisulfons röthet Lackmus-

papier. In Alkalien löst sich dieses Sulfon leicht, und treibt es aus Carbonaten die Kohlensäure schon in der Kälte aus. Weder Kohlensäure noch Essigsäure fällen den Körper aus seinen Lösungen in Alkalien, stärkere Säuren bewirken die Abscheidung des freien Trisulfons sofort.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

C. Friedel und J. M. Crafts[1]) berichteten über *Zersetzung der Sulfosäuren mit Hülfe von Phosphorsäure.* Die von Armstrong und Miller[2]) angewandte Methode der Zersetzung der Sulfosäuren mittelst Schwefelsäure und Wasserdampf bei 170° hat den Nachtheil, daſs nicht die ganze Menge der in den Sulfosäuren enthaltenen Kohlenwasserstoffe erhalten wird, indem ein Theil der Monosulfosäuren durch die überschüssige Schwefelsäure in Disulfosäuren sich verwandelt, welche, selbst wenn man die Temperatur auf 250° steigert, der Einwirkung der Hitze und des Wasserdampfes widerstehen. Bei noch höherer Temperatur tritt dann Oxydation unter Entbindung von schwefliger Säure ein. Zur Vermeidung dieser Uebelstände haben die Verfasser statt der Schwefelsäure Phosphorsäure von 60° Bé. angewandt, welche gegen 130° siedet. Dieselbe wurde in beträchtlichem Ueberschuſs mit dem Natrium- resp. Kaliumsalz der Sulfosäure gemischt und mit Wasserdampf behandelt, wodurch die bei der Zersetzung freiwerdende Schwefelsäure in Gestalt von Natrium- resp. Kaliumdisulfat abgeschieden wird. Auf diese Weise läſst sich auch die Temperatur, bei welcher die Zersetzung einer Sulfosäure erfolgt, sehr gut innehalten, und wenn es sich um die Trennung mehrerer Säuren handelt, werden die in den verschiedenen Phasen der Zersetzung erhaltenen Producte für sich aufgefangen und untersucht. Die Zersetzung ist meistens quantitativ und kann daher

---

1) Compt. rend. **109**, 95. — 2) JB. f. 1883, 544; f. 1884, 1314.

zur Analyse des Körpers dienen. Die mit dem Benzol, m-Xylol, Naphtalin und ihren Hydrüren gemachten Erfahrungen deuten darauf hin, dafs die Leichtigkeit, mit welcher die Zersetzung erfolgt, in directer Beziehung zu der Schnelligkeit steht, mit welcher sich die Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure verbinden. Während sich das *Benzol* am schwersten mit Schwefelsäure vereinigt und ebenso zersetzt, bildete und zersetzte sich die Verbindung des *Naphtalins* mit Schwefelsäure sehr viel leichter. Auch in Bezug auf die Mono- und Disulfosäuren scheint diese Regel anwendbar. Diese Methode, welche die Abscheidung der Kohlenwasserstoffe aus ihren Sulfoverbindungen ohne Verlust gestattet, ist von besonderem Interesse in ihrer Anwendung auf Reihen von Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Chloraluminium auf aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten werden. So giebt das *Naphtalin* auf diese Weise eine Reihe von Hydrüren, welche durch Destillation nicht getrennt werden können. Durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure und nachheriger Zersetzung mit Phosphorsäure und Wasserdampf gelang es nachzuweisen, dafs die mit Schwefelsäure in Verbindung getretenen Kohlenwasserstoffe der Hauptsache nach *Naphtalintetrahydrür*, mit einer Spur Naphtalin vermischt, waren, während die Verbindungen, welche der Einwirkung der Schwefelsäure widerstanden hatten, gesättigte Hydrüre und hauptsächlich *Naphtalindecahydrür* waren.

Istrati[1]) fand, dafs, während bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *Benzol* und seine Homologen leicht eine Sulfoverbindung, Sulfobenzid oder ein Franceïn erhalten wird, dagegen bei der Einwirkung von *seleniger Säure* auf *Benzol* resp. *Pentachlorbenzol* sich wahrscheinlich ein Selenderivat, aber weder *Selenobenzid*, noch das correspondirende *Franceïn* bildet.

Derselbe[2]) zeigte ferner, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein *Chlorderivat* des *Benzols* nicht ein, sondern je nach den Verhältnissen zwei oder mehrere *Franceïne* gebildet werden in Folge der Wanderung des Chlors von einem Molekül

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 480. — [2]) Daselbst, S. 481.

zum anderen unter dem Einflufse der Schwefelsäure. So erhält man, vom *(1, 2, 4)-Trichlorbenzol* ausgehend, unter gewissen Operationsbedingungen mindestens vier Producte: Tetrachlorbenzol und die folgenden drei Sulfoderivate: $C_6H_3Cl_2$–SO_2OH, $C_6H_2Cl_3$ –SO_2OH, C_6HCl_4–SO_2OH, resp. die von diesen Sulfoverbindungen sich ableitenden Franceïne. Das Analoge wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *(1, 2, 4, 5)-Tetrachlorbenzol* beobachtet, wobei zwei durch ihren Chlorgehalt verschiedene Franceïne entstehen. In Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol konnten hier aus dem Producte fünf verschiedene Verbindungen abgeschieden werden, nämlich ein dem Kermes minerale ähnliches rothes, in Alkohol leicht lösliches, etwas hygroskopisches Pulver; ein tiefrothes, in Alkohol etwas weniger lösliches Pulver; ein röthlich schwarzes, in Alkohol wenig lösliches Pulver; ein schwach röthliches schwarzes, in Alkohol wenig lösliches Pulver; und endlich ein ganz schwarzes in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver.

Derselbe[1]) berichtete ferner über das sich von dem *(1, 2, 4)-Trichlorbenzol* ableitende *Franceïn.* Die Versuche ergaben hier, dafs die Menge des gebildeten Franceïns in directer Beziehung steht zu der Temperatur, bei welcher man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Trichlorbenzol vor sich gehen läfst. Auch ist der Chlorgehalt des bei niedrigerer Temperatur gebildeten Franceïns geringer, als der des bei höherer Temperatur entstandenen Franceïns. Als Nebenproducte wurden gebildet: Tetrachlorbenzol, Trichlorbenzolsulfosäure, Dichlorbenzoldisulfosäure. Nur bei einem Versuche wurde das Auftreten von Trichlorbenzolsulfosäure nicht beobachtet, was sich, wie Istrati[2]) zeigt, daraus erklärt, dafs die *Sulfoverbindungen* des *Benzols* oder seiner *Chlorderivate* unter dem Einflusse der Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade im Stande sind, die *ursprünglichen Verbindungen* (hier also Trichlorbenzol) *zurückzubilden*, unter Freiwerden von schwefliger Säure und Sauerstoff, welcher letzterer zur Bildung der Franceïne dient.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 488. — [2]) Daselbst, S. 492.

W. A. Noyes [1]) hat Seine Untersuchungen [2]) über die Oxydation von Benzolderivaten mit Ferricyankalium fortgesetzt und in Gemeinschaft mit W. B. Wiley die *Oxydation von p-Mononitro-o-toluolsulfamid* studirt. Die Oxydation des Nitrotoluolsulfamids wurde theilweise mit Ferricyankalium vollzogen, theilweise auch nach dem Vorgange von Fahlberg und List [3]) mit alkalischer Permanganatlösung vorgenommen. Im letzteren Falle wurden die besten Resultate beim Kochen des Sulfamids mit einer stark alkalischen Kaliumpermanganatlösung erzielt. 30 g Kalihydrat und 8 g Kaliumpermanganat wurden in ungefähr 150 ccm Wasser gelöst und die Lösung unter Durchleiten von Wasserdampf zum Sieden erhitzt. Dann wurden 5 g des Amids hinzugesetzt, welches sich sofort oxydirte, und danach so lange eine dreiprocentige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen, als noch Oxydation erfolgte. Das überschüssige Permanganat wurde mittelst Alkohol reducirt, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und auf ein kleines Volum eingedampft, sodann die Lösung stark sauer gemacht und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Säure wurde in das Baryumsalz übergeführt und die Lösung desselben mit Alkohol behandelt, um eine geringe Menge von nicht oxydirtem Amid zu entfernen. Das Salz wurde dann aus Wasser umkrystallisirt und die Säure daraus mit Salzsäure freigemacht. *p-Mononitro-o-toluolsulfaminbenzoësäure*, $C_6H_3(-COOH, -SO_2NH_2, -NO_2)$, krystallisirt in kleinen, fast weifsen, körnigen Krystallen, welche bei 172° schmelzen und einige Zeit auf 177° erhitzt sich in das Sulfinid verwandeln und nunmehr nach dem Erstarren bei 209° schmelzen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser. *p-Mononitro-o-sulfaminbenzoësaures Baryum*, $[C_6H_3(-COO, -SO_2NH_2, -NO_2)]_2Ba . H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, gefiederten Nadeln. Beim Erhitzen auf 135° wird das Salz in das correspondirende Sulfinid umgewandelt. *p-Mononitro-o-sulfaminbenzoësaures Silber*, C_6H_3

---

[1]) Am. Chem. J. 11, 161. — [2]) JB. f. 1883, 464; f. 1885, 1600; f. 1887, 1884. — [3]) Ber. 1888, 243; siehe auch JB. f. 1888, 2163.

(–COO Ag, –SO_2NH_2, –NO_2) . $^1/_2 H_2O$, aus dem Baryumsalze durch Zusatz von Silbernitrat erhalten, krystallisirt in schwach gelb gefärbten, kurzen, dicken Nadeln. *Disilbernitrosulfaminbenzoat*, C_6H_3≡(–COO Ag, –SO_2NH Ag, –NO_2) . H_2O, durch Zusatz von etwas Ammoniak zu den Mutterlaugen des Silbersalzes erhalten, fällt zuerst als amorpher Niederschlag aus, welcher sich beim Erhitzen löst und beim Abkühlen der Lösung als grünlichgelbes Krystallpulver abscheidet.

L. Ilosvay [1]) untersuchte die *Einwirkung reducirender* und oxydirender Substanzen, sowie des *Lichtes*, auf *Benzolsulfosäure-azo-α-naphtylamin*. Er fand, dafs die Hydroxyde der Alkalimetalle die rothe Lösung des Benzolsulfosäureazo-α-naphtylamins in Gelborange umwandeln, dafs dasselbe durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung zersetzt, aber durch Jodwasserstoffsäure in verdünnter Lösung, und ebenso durch schweflige Säure nicht zersetzt wird. Bei der Einwirkung oxydirender Substanzen (verdünntes Chlorwasser, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Kaliumpermanganat, verdünnte Chromsäure) auf das Benzolsulfosäureazo-α-naphtylamin konnten einmal Chinon und Naphtochinon gebildet werden, aber auch Oxyazoverbindungen entstehen. Wie der Versuch zeigte, ist letzteres der Fall. Chlor, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat und Chromsäure verwandeln die rothe Farbe des Benzolsulfosäureazo-α-naphtylamins in ein mehr oder weniger tiefes Gelborange, welches durch die Luft nicht verändert wird. Ist aber die Farbe durch Ozon bei Gegenwart von Essigsäure hervorgerufen, so nimmt sie beim Stehen an der Luft allmählig wieder die alte rothe Farbe an. Wasserstoffsuperoxyd ruft diese Farbenänderung nur im Licht, nicht aber im Dunklen hervor; bei grofsem Ueberschufs an Wasserstoffsuperoxyd wird die Lösung schliefslich ganz farblos. Die Farbe der Lösung des Benzolsulfosäureazo-α-naphtylamins bleicht auch schon bei alleiniger Einwirkung des Lichtes und geht schliefslich ins Gelbbräunliche über. Salpetrige Säure verändert bei Gegenwart von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd die Farbe des Benzolsulfosäureazo-α-naphtylamins

---

1) Bull. soc. chim. [3] 2, 351.

anfangs nicht, dann wird die Lösung gelb und behält diese Farbe unverändert bei. Mischt man die gelbe Lösung mit Sulfanilsäure, so verändert sie sich nicht, dagegen wird sie wieder roth beim Vermischen mit Naphtylamin, welche Reaction sich aus der Thatsache erklärt, daſs salpetrige Säure Amidoazolösungen in Diazolösungen überführt, welche letztere sich mit Aminen, aber nicht mit Sulfanilsäure, wieder in Amidoazolösungen umwandeln. Diese Versuche ergaben, daſs man das Benzolsulfosäureazo-α-naphtylamin zum Nachweis von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und von salpetriger Säure anwenden kann; sie zeigen ferner, daſs Salpetrigsäurehydrat sich bei Gegenwart von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd eine Zeit lang unverändert erhalten kann, daſs es sich nicht sofort oxydirt, daſs es sich aber bei Gegenwart von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd in genügender Menge mehr oder weniger schnell zu Salpetersäure oxydirt, je nach der vorhandenen Menge salpetriger Säure, worauf in der Lösung dann nur wenig Ozon resp. Wasserstoffsuperoxyd noch nachzuweisen ist.

A. Delisle[1]) stellte *o-Thiohydrobenzoësäure*, $C_6H_4(SH)COOH$, dar. Ausgehend von reinem, bei 154 bis 155° schmelzendem o-Toluolsulfamid wurde dasselbe in o-Sulfobenzoësäurechlorid übergeführt und dieses mit Zinkstaub und Schwefelsäure zu o-Thiohydrobenzoësäure reducirt. Dieselbe stellt ein weiſses, amorphes, in heiſsem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Pulver vor, welches nur geringe Krystallisationsfähigkeit besitzt. Die Säure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das Ammoniumsalz giebt mit Metallsalzlösungen folgende Reactionen: mit Bleiacetat giebt es einen weiſsen Niederschlag, mit Chorbaryum keinen Niederschlag, mit Silbernitrat einen eigelben Niederschlag. Kupfersalze im Ueberschuſs zugesetzt, geben eine schwarze, dagegen beim vorsichtigen Zusatz zunächst eine schmutziggrüne Fällung, welche sich nach kurzer Zeit in einen schönen, gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag umwandelt.

C. Fahlberg und R. Barge[2]) stellten *o-Sulfobenzoësäure* nach dem Vorgange von Brackett und Hayes[3]) durch Verdampfen

---

[1]) Ber. 1889, 2205. — [2]) Daselbst, S. 754. — [3]) JB. f. 1887, 1874.

von Benzoësäuresulfinid mit überschüfsiger Salzsäure auf dem Wasserbade dar, und ergaben Ihre Untersuchungen, dafs Brackett und Hayes gar keine o-Sulfobenzoësäure in Händen gehabt hatten. Sie fanden, dafs bei dem Verdunsten von Benzoësäuresulfinid mit Salzsäure kein Chlorammonium, sondern nur saures o-sulfobenzoësaures Ammonium gebildet wird, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzoësäuresulfinid also keine freie o-Sulfobenzoësäure entsteht. Die freie *o-Sulfobenzoësäure*, C_6H_4=(–COOH, $-SO_2OH) . 3H_2O$, wird erhalten einmal durch Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff, sodann aus einem anderen neutralen oder sauren Salze durch Behandeln mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Bei dem Erkalten des Reactionsgemisches scheidet sich die o-Sulfobenzoësäure aus. Sie bildet prismatische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche Krystalle, die beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen. *o-Sulfobenzoësäureanhydrid*, C_6H_4=(–CO–, $-SO_2-$)=O, entsteht beim Behandeln von o-Sulfobenzoësäure mit Acetylchlorid im Ueberschufs, oder auch durch Erhitzen von trockenem o-sulfobenzoësaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohre auf 180° gemäfs der Gleichung: $3C_6H_4(-COOK, -SO_2OK) + PCl_5 = 5KCl + KPO_3 + 3C_6H_4{=}(-CO-, -SO_2-){=}O$. Dasselbe krystallisirt in grofsen, monoklinen, bei 118 bis 119° schmelzenden Tafeln, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber allmählig unter Wasseraufnahme trüben. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das o-Sulfobenzoësäureanhydrid wird nach der Gleichung: $C_6H_4{=}(-CO-, -SO_2-){=}O + 2NH_3 = C_6H_4(-CONH_2, -SO_2ONH_4)$ das *Ammoniumsalz* der *o-Benzaminsulfosäure* gebildet. Dieser Verlauf der Reaction zeigt, dafs die Gruppe SO_2 eine gröfsere Neigung besitzt, sich mit dem Hydroxyl- resp. Anhydridsauerstoff zu verbinden, als die benachbarte Carbonylgruppe, wodurch sich die o-Sulfobenzoësäure ganz besonders von der ähnlich constituirten o-Phtalsäure unterscheidet. Das auf diese Weise erhaltene o-benzaminsulfosaure Ammon bildet, aus Alkohol krystallisirt, bei 255 bis 256° schmelzende, in Wasser leicht lösliche, feine, weifse Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich in ähnlicher Weise wie o-sulfobenzoësaures Ammon. Unter

den Zersetzungsproducten läfst sich Benzoësäuresulfinid spurenweise nachweisen. *o-Benzaminsulfosaures Silber*, $C_6H_4(-CONH_2, -SO_2OAg).H_2O$, aus dem Ammonsalze mittelst Silbernitrat dargestellt, krystallisirt in stark glänzenden, monoklinen Tafeln, welche am Licht beständig sind, sich aber in Berührung mit organischen Körpern leicht zersetzen. Durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff wird die freie *o-Benzaminsulfosäure*, $C_6H_4{=}(-CONH_2, -SO_2OH).H_2O$, erhalten. Sie bildet derbe, prismatische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen für sich kein Ammoniak abspalten, und erst beim Schmelzen mit Kali dasselbe entwickeln. Die Säure ist isomer mit o-Sulfaminbenzoësäure. — Im Anschlufs hieran wiesen Dieselben ebenfalls nach, dafs das von Remsen und Hayes[1]) aus der nach der Methode von Brackett und Hayes (l. c.) dargestellten o-Sulfobenzoësäure mit Resorcin erhaltene Product in Wirklichkeit kein *Sulfofluoresceïn* gewesen ist. Die Analyse des genau nach der Vorschrift von Remsen und Hayes dargestellten Productes ergab die empirische Formel $C_{13}H_{13}O_6SN$ und hatte sich also 1 Mol. saures-o-sulfobenzoësaures Ammon mit 1 Mol. Resorcin nach der Gleichung: $C_6H_4{=}(-COOH, -SO_2ONH_4) + C_6H_4(OH)_2 = C_{13}H_{13}O_6SN + H_2O$ verbunden. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 200° wird die Verbindung in Resorcin und o-sulfobenzoësaures Ammon zersetzt. Ferner zeigt sich, dafs beim Behandeln der Substanz in alkoholischer Lösung mit Kali 3 Atome Kali in die Verbindung eintreten, und so durfte danach die Verbindung zweifellos als ein dem Ammonsalz der Dioxybenzoylbenzoësäure correspondirendes *Amminsalz* der *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure*, $C_6H_4{=}[-COC_6H_3(OH)_2, -SO_2ONH_4]$, angesprochen werden. In Betreff des wahren Fluoresceïns der o-Sulfobenzoësäure konnten die Verfasser vorläufig nur so viel constatiren, dafs ein Condensationsproduct von 1 Mol. o-Sulfobenzoësäure mit 4 Mol. Resorcin entsteht, dessen Constitution noch nicht genügend aufgeklärt ist. — Hierzu bemerkt Ira Remsen[2]), dafs von Ihm in Gemeinschaft mit A. F. Linn

[1]) JB. f. 1887, 1908. — [2]) Ber. 1889, 1185.

inzwischen die Natur der o-Sulfobenzoësäure klar gestellt, die Reaction zwischen dem sauren o-sulfobenzoësaurem Ammon und Resorcin aufgeklärt und gezeigt sei, dafs die freie Dihydroxybenzoylbenzolsulfosäure beim Erhitzen auf 185° in das wahre *Sulfofluoresceïn* verwandelt werde.

Ira Remsen und A. F. Linn[1]) haben die Untersuchung von Ira Remsen und Hayes[2]) über die Darstellung von *Fluoresceïnsulfon* aus Resorcin und o-Sulfobenzoësäure einer Revision unterzogen und gefunden, dafs die von Jenen durch Erhitzen von Benzoësulfinid mit concentrirter Salzsäure erhaltene und als o-Sulfobenzoësäure angesehene Verbindung in Wirklichkeit nicht o-Sulfobenzoësäure, sondern das saure Ammoniumsalz derselben war. Bei der Einwirkung von Resorcin auf das saure o-sulfobenzoësaure Ammon bei 178 bis 185° entsteht nun kein Fluoresceïnsulfon, sondern nach der Gleichung: $C_6H_4{=}(-COOH, -SO_2ONH_4) + C_6H_4(OH)_2 = (OH)_2C_6H_3-COC_6H_4-SO_2ONH_4 . H_2O$ das *Ammoniumsalz* der *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure*. Dasselbe krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln. Durch Umwandlung desselben in das Baryumsalz und Zersetzen des letzteren mit Schwefelsäure wird die freie *Dioxybenzoylbenzolsulfosäure*, $(OH)_2 C_6H_3-COC_6H_4-SO_2OH$, erhalten, welche der von Baeyer[3]) durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Natriumhydroxyd erhaltenen Dioxybenzoylbenzoësäure, $(OH)_2C_6H_3-COC_6H_4-COOH$, correspondirt. Die Dioxybenzoylbenzolsufosäure krystallisirt in kleinen, atlasglänzenden, in Wasser äufserst leicht löslichen Tafeln. Ihre wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefärbt. Beim Erhitzen im Luftbade auf 120° verliert die Säure Wasser, schmilzt theilweise, färbt sich gelb und schliefslich dunkelbraun. Diese dunkelbraune Verbindung giebt mit Alkalien eine intensiv grüngelbe Fluorescenz. Das *dioxybenzoylbenzolsulfosaure Baryum*, $(C_{13}H_9 O_6S)_2Ba . 6 H_2O$, krystallisirt in grofsen, durchsichtigen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwieriger löslichen, hellgelben, monoklinen Tafeln. Seine wässerige Lösung ist gelb gefärbt und zeigt saure Reaction. — Das *Fluoresceïnsulfon* entsteht nach der

[1]) Am. Chem. J. 11, 73. — [2]) JB. f. 1887, 1908. — [3]) JB. f. 1876, 432 ff.

Gleichung: $2(OH)_2C_6H_3COC_6H_4SO_2OH = C[-C_6H_3(OH)O(OH)C_6H_3-. -C_6H_4\overline{SO_2,-O}] + C_6H_4=(-COOH,-SO_2OH) + H_2O$ durch Erhitzen von Dioxybenzoylbenzolsulfosäure auf 185°, ebenso wie die Dioxybenzoylbenzoësäure durch Erhitzen für sich oder mit Resorcin in Fluoresceïn umgewandelt wird. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis kein Wasser mehr entweicht und das Product eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Das Product wird darauf mit kaltem Wasser gewaschen, in Kalilauge gelöst und aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das so erhaltene *Fluoresceïnsulfon*, $C\equiv[-C_6H_3(OH)-O-(OH)C_6H_3-. -C_6H_4\overline{SO_2,-O}]$, stellt eine dunkelrothbraun gefärbte Verbindung vor, welche sich nur schwer in heißem Wasser und heißem Alkohol löst, aber in Alkalien sehr leicht löslich ist, welche Lösungen intensive Fluorescenz zeigen. Durch verdünnte Säuren wird es aus den Lösungen in Alkalien wieder gefällt und wurde es auf diese Weise einige Male in gelben, flockigen Massen erhalten, welche sich aber schnell rothbraun färbten. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{12}O_6S.H_2O = C_{19}H_{14}O_7S$. Beim Erhitzen auf 125 bis 135° verliert die Verbindung 1 Mol. Wasser; ob dieses Wasser Constitutions- oder Krystallwasser war, konnte nicht entschieden werden. Hiernach hat die Verbindung die Constitution $C\equiv[-C_6H_3(OH)_2, -C_6H_3(OH)_2, -C_6H_4\overline{SO_2, -O}]$; sie geht durch Wasserverlust in das Anhydrid, analog dem Fluoresceïn, $C[-C_6H_3(OH)O(OH)C_6H_3-. -C_6H_4\overline{SO_2, -O}]$, über. Beim Lösen der Verbindung in Alkali wird wahrscheinlich ein Salz der Tetrahydroxylverbindung gebildet, aus welcher Säuren die rothbraune Verbindung fällen. Die beim Erhitzen der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure neben dem Fluoresceïnsulfon entstehende *o-Sulfobenzoësäure* wurde aus dem ersten Waschwasser des Erhitzungsproductes als weiße, in Wasser äußerst lösliche Verbindung erhalten, welche ein in Büscheln durchsichtiger, strahliger Tafeln krystallisirendes Baryumsalz, $C_6H_4=(-CO-, -SO_3)Ba.2H_2O$, lieferte, welches alle Eigenschaften des Baryumsalzes der o-Sulfobenzoësäure zeigte.

Ira Remsen und A. R. L. Dohme[1]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Darstellung* und *Eigenschaften* der *o-Sulfobenzoësäure.* Die Darstellung der o-Sulfobenzoësäure gelingt leicht aus dem käuflichen *Saccharin*[2]). Dieses besteht der Hauptsache nach aus Benzoësulfinid und p-Sulfaminbenzoësäure zu fast gleichen Theilen. Wenn dasselbe mit verdünnter Salzsäure gekocht wird, so wird das Benzoësulfinid in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure übergeführt, während die p-Sulfaminbenzoësäure nicht angegriffen wird. Die Lösung des sauren Ammoniumsalzes der o-Sulfobenzoësäure wird von der in Wasser schwer löslichen p-Sulfaminbenzoësäure abfiltrirt, zur Trockne gebracht, durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt und endlich das letztere durch Kochen mit Wasser zersetzt. Die so erhaltene *o-Sulfobenzoësäure*, $C_6H_4{=}(COOH, -SO_3H) . 4 H_2O$, krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in langen, farblosen, in Wasser sehr leicht, in Aether unlöslichen, stark hygroskopischen, orthorhombischen Krystallen. Die Krystalle zeigen die Flächen $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $0 P$ und manchmal auch das Makropinakoïd $\infty \bar{P} \infty$; die Spaltbarkeit läuft parallel der am besten entwickelten Fläche des Brachypinakoïds $\infty \breve{P} \infty$. Die Rauhheit der Flächen macht eine krystallographische Untersuchung der Krystalle unmöglich. Die Säure schmilzt bei 68 bis 69° und erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen, krystallinischen Masse. Bei 130° sublimirt dieselbe in langen, dünnen, weifsen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln der Säure mit 2 Mol. Krystallwasser, was auf eine Dissociation und Wiedervereinigung der wasserfreien Säure mit Wasser zurückzuführen ist, da bei genügend langem Erhitzen auf 130° die Säure in ihr Anhydrid übergeführt wird. *o-Sulfobenzoësäureanhydrid*, $C_6H_4{=}(-CO-, -SO_2-){=}O$, wurde durch Erhitzen der o-Sulfobenzoësäure mit Phosphorpentoxyd auf 130° in durchsichtigen, bei 128° schmelzenden, wahrscheinlich monoklinen Nadeln und Rhomben erhalten, welche an der Luft undurchsichtig weifs werden durch Uebergang in die wasserfreie Säure, $C_6H_4{=}(-COOH, -SO_3H)$. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Baryum*,

[1]) Am. Chem. J. 11, 332. — [2]) JB. f. 1885, 2098; f. 1886, 2074 f.

C_6H_4=(–COO–, –SO_2O–)Ba.2H_2O, krystallisirt in schönen, farblosen, in Wasser ziemlich leicht löslichen, meist zu Büscheln vereinigten Prismen des orthorhombischen Systems. Die Krystalle sind in der Richtung der Hauptaxe in die Länge gezogen, und in der Ebene der Haupt- und Brachyaxe tafelförmig. Die Spaltbarkeit läuft parallel der am besten entwickelten Fläche des Brachypinakoïds $\infty \breve{P} \infty$. Das Axenverhältnifs beträgt $a:b:c = 0{,}5106:1:0{,}6416$. Gemessene Winkel: $\infty P \wedge \infty P = 125^0\,55'$; $\infty P \wedge \infty \breve{P} \infty = 117^0\,6'$; $P \wedge \infty \breve{P} \infty = 122^0\,41'$; $P \wedge P = 114^0\,35'$. *Saures o-sulfobenzoësaures Baryum*, [C_6H_4=(–COOH, –SO_2O–)]$_2$Ba.4½H_2O, durch Kochen des neutralen Salzes mit concentrirter Salzsäure erhalten, bildet lange, dünne, weifse, seideglänzende Nadeln. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Calcium*, C_6H_4=(–COO–, –SO_2O–)Ca.5H_2O, durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirt in grofsen, schönen, in Wasser leicht löslichen, farblosen, monoklinen Prismen, welche aber kürzer und dicker sind als die Krystalle des neutralen Baryumsalzes. *Saures o-sulfobenzoësaures Calcium*, [C_6H_4(–COOH, –SO_2O–)]$_2$Ca.6H_2O, durch Mischen des neutralen Salzes mit der äquivalenten Menge freier Säure erhalten, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, farblose, kurze, monokline Tafeln. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Ammonium*, C_6H_4=(–COONH$_4$, –SO_2ONH$_4$), wurde durch Neutralisiren des sauren Ammoniumsalzes mit Ammoniak erhalten; es krystallisirt in farblosen, kurzen, dicken, rhombischen Krystallen des orthorhombischen Systems. Das Axenverhältnifs beträgt $a:b:c = 0{,}8904:1:0{,}7125$; die gemessenen Winkel sind: $\infty \bar{P} \infty \wedge \bar{P} \infty = 128^0\,40'$; $\infty P \wedge \infty P = 83^0\,23'$; $\infty P \wedge \infty \bar{P} \infty = 137^0\,48'$. *Saures o-sulfobenzoësaures Ammonium*, C_6H_4=(–COOH, –SO_2ONH$_4$), entsteht beim Kochen von Benzoësulfinid mit verdünnter Salzsäure. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Kalium*, C_6H_4=(–COOK, –SO_2OK).2H_2O, bildet in Wasser äufserst leicht lösliche, concentrisch gruppirte, kleine, weifse Nadeln. *Saures o-sulfobenzoësaures Kalium*, C_6H_4=(–COOH, –SO_2OK), wird aus den Mutterlaugen des käuflichen Saccharins erhalten. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Silber*, C_6H_4=(–COOAg, –SO_2OAg), durch Kochen der freien Säure mit Silbercarbonat dargestellt, krystallisirt in kurzen,

farblosen, in Wasser löslichen, am Licht sich schwärzenden monoklinen Prismen. *o-Sulfobenzoësaures Silberammonium*, C_6H_4 =(–COOAg, $-SO_2NH_4$), wurde durch Lösen von frisch gefälltem Silberoxyd in dem sauren Ammoniumsalz erhalten; es krystallisirt in schönen, farblosen, am Licht sich schwärzenden, bei 130° sich zersetzenden monoklinen Prismen. Das Axenverhältniſs beträgt: $a:b:c = 0,67228:1:?$, der Winkel $\beta = 128°27'$. Häufig vorkommende Formen sind: ∞P und $0P$; gemessene Winkel: $\infty P \wedge \infty P = 124°27'$; $0P \wedge \infty P = 123°23'$. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Kupfer*, C_6H_4 =(–COO–, $-SO_2O$–)Cu . $3^1/_2 H_2O$, entsteht beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Kupfersulfat; es krystallisirt in stark hygroskopischen, bei 180° sich zersetzenden, concentrisch gruppirteh, feinen, dunkelblauen Nadeln. *Neutrales o-sulfobenzoësaures Magnesium*, C_6H_4=(–COO–, $-SO_2O$–)Mg . $4H_2O$, dem Kupfersalz analog dargestellt, stellt eine stark hygroskopische, farblose Gallerte vor. *o-Sulfobenzoësäurechlorid*, C_6H_4=(–COCl, $-SO_2Cl$), entsteht bei dem Behandeln des sauren Ammoniumsalzes mit Phosphorpentachlorid als farbloses, in Wasser unlösliches Oel, welches beim Kochen mit Wasser zersetzt wird und sich unter Zersetzung in Alkohol löst. In absolutem Aether löst es sich ohne Zersetzung und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, dünnen, bei 73° schmelzenden Prismen des orthorhombischen Systems mit meist mangelnden Endflächen. Von Flächen sind ∞P, $\infty \breve{P} \infty$ und $0P$ vorhanden. Die Krystalle ähneln denen der freien Säure; während aber bei jener die Brachypinakoïdflächen $\infty \breve{P} \infty$ am besten entwickelt sind, sind hier die Prismenflächen ∞P am besten ausgebildet. Die sauren Ester der o-Sulfobenzoësäure werden erhalten beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die Lösung der Säure in den Alkoholen, die neutralen Ester dagegen aus den Silbersalzen der sauren Aether dargestellt. *Saurer o-Sulfobenzoësäure-Methyläther*, C_6H_4=(–$COOCH_3$, $-SO_2OH$), entsteht beim Kochen des o-Sulfobenzoësäurechlorids mit Methylalkohol, ist äuſserst leicht löslich in Wasser und Alkohol und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. *o-Sulfobenzoësaurer Baryum-Methyläther*, [C_6H_4 =(–$COOCH_3$, $-SO_2O$)] $_2$Ba . $3^1/_2 H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, in Wasser leicht löslichen, weiſsen Nadeln. *o-Sulfo-*

benzoësaurer Silber-Methyläther, $C_6H_4=(-COOCH_3, -SO_2OAg)$, ist eine farblose, dicke, am Licht sich schwärzende Gallerte. *Saurer o-Sulfobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4=(-COOC_2H_5, -SO_2OH)$, gleicht vollständig der Methylverbindung. *o-Sulfobenzoësaurer Baryum-Aethyläther*, $[C_6H_4=(-COOC_2H_5, -SO_2O)]_2Ba.4H_2O$, krystallisirt in farblosen, rosettenförmig gruppirten Nadeln. *o-Sulfobenzoësäure-Dimethyläther*, $C_6H_4=(-COOCH_3, -SO_2OCH_3)$, bildet eine farblose Gallerte, ebenso wie auch der *o-Sulfobenzoësäure-Diäthyläther*. Gleichfalls der *o-Sulfobenzoësäure-Aethylmethyläther*, $C_6H_4=(-COOC_2H_5, -SO_2OCH_3)$, und der *o-Sulfobenzoësäure-Methyläthyläther*, $C_6H_4=(-COOCH_3, -SO_2OC_2H_5)$, stellen farblose Gallerten vor. Beim Kochen der neutralen Ester der o-Sulfobenzoësäure mit Wasser und Alkohol wird die mit dem Schwefelsäurerest verbundene Alkylgruppe abgespalten, welcher Vorgang dazu dienen kann, die Zusammensetzung der gemischten Ester der o-Sulfobenzoësäure, die sich in ihrem Aussehen nicht unterscheiden, festzustellen. — Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol auf Benzoësulfinid entsteht nicht die Verbindung $C_6H_4=(-C[OCH_3]_2-, -SO_2-)=NH$, wie Brackett[1]) annimmt, sondern *o-Sulfaminbenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_4=(-COOCH_3, -SO_2NH_2)$, dessen Schmelzpunkt bei 124 bis 125° liegt. Der analog der Methylverbindung dargestellte *o-Sulfaminbenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4=(-COOC_2H_5, -SO_2NH_2)$, ist identisch mit der von Fahlberg und List[2]) erhaltenen Verbindung und krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, bei 84° schmelzenden, in Alkohol und Wasser löslichen Nadeln. Die Einwirkung von Alkohol und Phosphorpentachlorid auf Benzoësulfinid erfolgt hiernach wahrscheinlich der Art, dafs zunächst Alkohol und Phosphorpentachlorid auf einander einwirken: $CH_3OH + PCl_5 = CH_3Cl + POCl_3 + HCl$, und die hierbei entstehende Salzsäure dazu dient, weiteren Alkohol mit dem Benzoësulfinid zu vereinigen: $CH_3OH + C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NH = C_6H_4=(-COOCH_3, -SO_2NH_2)$. Die Einwirkung erfolgt ganz analog der von Salzsäure auf das Benzoësulfinid, wobei zuerst o-Sulfaminbenzoësäure und daraus das saure o-sulfo-

[1]) JB. f. 1887, 1876 f. — [2]) Daselbst, S. 1877 f.

benzoësaure Ammoniumsalz gebildet wird. *o-Sulfaminbenzoësäure-Propyläther*, $C_6H_4{=}(-COOC_3H_7, -SO_2NH_2)$, wurde als farbloses, nicht krystallisirendes Oel erhalten. *o-Sulfaminbenzoësäureanilid*, $C_6H_4{=}(-CONHC_6H_5, -SO_2NH_2)$, wurde gewonnen beim Erhitzen von Benzoësulfinid oder von o-Sulfaminbenzoësäure-Methyläther mit Anilin: $C_6H_4{=}(-CO-, -SO_2-){=}NH + C_6H_5NH_2 = C_6H_4{=}(-CONHC_6H_5, -SO_2NH_2)$ und $C_6H_4{=}(-COOCH_3, SO_2NH_2) + C_6H_5NH_2 = C_6H_4{=}(-CONHC_6H_5, -SO_2NH_2) + CH_3OH$. Es krystallisirt in kurzen, weifsen, bei 189° schmelzenden Nadeln. Das Anilid giebt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid schöne, weifse, atlasglänzende Nadeln einer Acetylverbindung. *o-Sulfaminbenzoë-säure-o-toluidid*, $C_6H_4{=}(-CONHC_6H_4CH_3, -SO_2NH_2)$, analog dargestellt, bildet strahlig-gruppirte, bei 193° schmelzende, weifse Nadeln. *o-Sulfaminbenzoësäure-p-toluidid*, $C_6H_4{=}(-CONHC_6H_4CH_3, -SO_2NH_2)$, gleich der Anilinverbindung erhalten, krystallisirt in weifsen, bei 202° schmelzenden, kurzen Nadeln. — Phosphorpentachlorid ist ohne Einwirkung auf Benzoësulfinid selbst bei 175°, wenn die Reaction im offenen Gefäfs vorgenommen wird. Wird dagegen Phosphorpentachlorid mit Benzoësulfinid im geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt, so erfolgt Einwirkung und es wird eine in langen, weifsen, bei 43° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich als *o-Monochlor-benzonitril*, $C_6H_4{=}(-CN, -Cl)$, erwies, und identisch war mit der von Henry [1]) aus Salicylamid oder Salicylonitril durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Verbindung. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurde das o-Chlorbenzonitril in die in langen, flachen, weifsen, bei 136° schmelzenden Nadeln krystallisirende o-Chlorbenzoësäure übergeführt. Die Bildung von o-Chlorbenzonitril erfolgt hier in gleicher Weise, wie Limpricht und Uslar [2]) die Umwandlung der m-Sulfaminbenzoësäure in m-Chlorbenzonitril gelang.

M. Zenoni [3]) hat *α-benzoldisulfosaures Kalium* krystallographisch untersucht. Das α-benzoldisulfosaure Kalium, $C_6(SO_3K)$

---

[1]) JB. f. 1869, 616. — [2]) JB. f. 1853, 463. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 378.

$H(SO_3K)H_3 . H_2O$, ist unlöslich in absolutem Alkohol, äusserst leicht löslich in Wasser, wovon 100 Thle. bei 100° 105,772 Thle. des wasserfreien Salzes lösen. Es kann auf 228° erhitzt werden, ohne dafs Zersetzung eintritt. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c$ = 1,5659 : 1 : 1,8740, der Winkel β = 55°. Beobachtete Formen: (110); (001); (120); (011); $(\bar{1}11)$. Gemessene Winkel: (001):$(\bar{1}11)$ = 80° 14'; (110):$(\bar{1}11)$ = 63° 24'; (001):(110) = 69° 21'; $(\bar{1}11)$:$(\bar{1}\bar{1}1)$ = 112° 12'; $(1\bar{1}0)$:(110) = 103° 49'; $(\bar{1}10)$:$(\bar{1}11)$ = 30° 33'; (110):(011) = 31° 23'; (120):(011) = 26° 42'; $(\bar{1}20)$:(011) = 48° 12'; $(\bar{1}10)$:(011) = 62° 3'; (120):(001) = 77° 48'; $(\bar{1}20)$:(001) = 102° 8'; (011):(001) = 56° 39'; (110):(120) = 16° 29'; (120):$(\bar{1}20)$ = 42° 50'. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001).

J. H. Kastle[1]) berichtete über *p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure* und *Derivate*. Er untersuchte, im Hinblick auf die Constitution des Phtalylchlorids, besonders die aus dem p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid entstehenden Ester und es zeigte sich, dafs dieselben den von Graebe[2]) aus dem Phtalylchlorid erhaltenen Körpern nicht analog sind, sondern Verbindungen von der Formel $C_6H_3\equiv(-COOR, -SO_2OR, -NO_2)$ darstellen; dafs also in dem p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid gemäfs der Formel $C_6H_3\equiv(-COCl, -SO_2Cl, -NO_2)$ ein Chloratom an Kohlenstoff, das andere an Schwefel gebunden ist, und dafs die p-Nitro-o-sulfobenzoësäure beides, die Eigenschaften einer Sulfosäure und einer Carbonsäure gemeinsam zeigt. Die Salze der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure wurden schon von Hart durch Oxydation des nitrotoluolsulfosauren Calciums[3]) mit Kaliumpermanganat erhalten. — Besser gelingt aber ihre Darstellung aus dem Kaliumsalze an Stelle des Calciumsalzes. 10 Thle. p-nitrotoluolsulfosauren Kaliums wurden mit 3 Thln. Kalihydrat in 500 Thln. Wasser gelöst, die Lösung im Wasserbade mit 22 Thln. Kaliumpermanganat erhitzt, bis die Farbe des letzteren verschwunden, und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, bis das neu-

[1]) Am. Chem. J. 11, 177. — [2]) JB. f. 1883, 1160 f. — [3]) JB. f. 1877, 850.

trale Kaliumsalz sich abzuscheiden beginnt, und die Säure dann mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Am reinsten ist die *p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure* durch Lösen des Baryumsalzes in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und Fällen des Baryums mit Schwefelsäure zu erhalten. Aus der Lösung krystallisirt die Säure in schönen, weifsen Nadeln, welche in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser weniger löslich sind und bei 110° zu einer syrupähnlichen Masse schmelzen. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° giebt das saure p-nitro-o-sulfobenzoësaure Kalium nach der Gleichung: $C_6H_3 \equiv (-COOK, -SO_2OH, -NO_2) + 2 PCl_5 = C_6H_3 \equiv (-COCl, -SO_2Cl, -NO_2) + 2 POCl_3 + KCl + HCl$ *p-Mononitro-o-sulfobenzoësäurechlorid*, welches eine gelbe, wachsähnliche, beim Stehen über Schwefelsäure körnig-krystallinisch werdende Masse bildet, die bei 60° schmilzt und in Petroleumäther wenig, in Chloroform und wasserfreiem Aether sehr leicht löslich ist. Durch Einwirkung von Ammoniak (wässerigem oder gasförmigem) auf p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid entsteht das Ammoniumsalz des Nitrobenzoësulfinids. Alkohol wirkt in zweierlei Weise auf p-Nitro-o-sulfobenzoësäurechlorid ein. Beim Lösen des Chlorids in absolutem Alkohol entsteht das *Chlorid des sauren p-Mononitro-o-sulfobenzoësäureäthers* nach der Gleichung: $C_6H_3 \equiv (-COCl, -SO_2Cl, -NO_2) + C_2H_5OH = C_6H_3(-COOC_2H_5, -SO_2Cl, -NO_2)$. Wird dagegen das Chlorid mit absolutem Alkohol gekocht, so bildet sich der *saure p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Aethyläther* nach den Gleichungen: $C_6H_3 \equiv (-COCl, -SO_2Cl, -NO_2) + 2 C_2H_5OH = C_6H_3 \equiv (-COOC_2H_5, -SO_2OC_2H_5, -NO_2) + 2 HCl$; $C_6H_3(-COOC_2H_5, -SO_2OC_2H_5, -NO_2) + C_2H_5OH = C_6H_3(-COOC_2H_5, -SO_2OH, -NO_2) + (C_2H_5)_2O$. Das *Chlorid des sauren p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Methyläthers*, $C_6H_3 \equiv (-COOCH_{3[1]}, -SO_2Cl_{[2]}, -NO_{2[4]})$, bildet flache, durchscheinende Krystalle von prismatischem Habitus (aus Aether krystallisirt), oder feine, weifse Nadeln (aus Alkohol krystallisirt), welche bei 90° schmelzen, in wasserfreiem Aether leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser unter Zersetzung etwas löslich sind. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich die Verbindung in den sauren Methyläther und Salzsäure. Das *Chlorid des sauren p-Mononitro-*

o-sulfobenzoësäure-Aethyläthers, $C_6H_3 \equiv (-COOC_2H_{5[1]}, -SO_2Cl_{[2]}, -NO_{2[4]})$, ist wie die Methylverbindung unlöslich in kaltem Wasser und zersetzt sich beim Kochen mit diesem in Salzsäure und den sauren Aethyläther. Dagegen ist es leicht löslich in Alkohol und wasserfreiem Aether; es krystallisirt aus ersterem in feinen, weifsen Nadeln, aus letzterem in grofsen, prismatischen Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67 bis 68°.. Das *Chlorid des sauren p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Propyläthers*, $C_6H_3(-COOC_3H_{7[1]}, -SO_2Cl_{[2]}, -NO_{2[4]})$, krystallisirt in weifsen Blättchen. Das *Chlorid des sauren p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Aethyläthers* giebt beim Behandeln mit Wasser den *sauren p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Aethyläther*, beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak *Nitrobenzoësulfinid*, beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak das *Ammoniumsalz des Nitrobenzoësulfinids*, beim Behandeln mit trockenem, gasförmigem Ammoniak eine in strahligen Büscheln feiner, weifser, bei 141° schmelzender Nadeln krystallisirende Verbindung, welche wahrscheinlich die Formel $C_6H_3 \equiv (-COOC_2H_5, -SO_2NH_2, -NO_2)$ besitzt, und endlich beim Behandeln mit Alkohol nicht den erwarteten neutralen, sondern den sauren Nitrosulfobenzoësäure-Aethyläther. Der *saure p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3 \equiv (-COOCH_3, -SO_2OH, -NO_2)$, ist in Methylalkohol schwer, in Wasser leicht löslich, woraus er in feinen, weifsen, bei 270° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3 \equiv (-COOCH_3, -SO_2O, -NO_2)]_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in flachen, glänzenden Tafeln oder in gelben Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_3 \equiv (-COOCH_3, -SO_2O, -NO_2)]_2Ca . 3H_2O$, bildet feine, weifse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3 \equiv (-COOCH_3, -SO_2OK, -NO_2)$, krystallisirt in schönen, weifsen Tafeln. Nach Messungen von A. C. Gill sind dessen Krystalle triklin und besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Das Axenverhältnifs beträgt $a : b : c = 0{,}6314 : 1 : 0{,}7104$. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3 \equiv (-COOCH_3, -SO_2ONa, -NO_2) . H_2O$, bildet in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche, kleine, feine Nadeln, oder flache, durchscheinende Tafeln. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_3 \equiv (-COOCH_3, -SO_2O, -NO_2)]_2Cu . 8H_2O$, erscheint als

apfelgrün gefärbte, in Wasser leicht lösliche, dünne Blättchen. Dasselbe giebt beim Behandeln mit Ammoniak eine in dunkelblauen Nadeln krystallisirende Cuprammoniumverbindung. Das *Silbersalz*, $C_6H_3\equiv(-COOCH_3, -SO_2OAg, -NO_2)$], entsteht beim Behandeln des sauren Methyläthers mit Silbercarbonat. Der *saure p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_3\equiv(-COOC_2H_5, -SO_2O, -NO_2)]_2Ba.4H_2O$, bildet lange, weifse, sich gern concentrisch gruppirende Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht, schwieriger in kaltem Wasser löslich sind. Das Kaliumsalz, $C_6H_3\equiv(-COOC_2H_5, -SO_2OK, -NO_2).H_2O$, ist in heifsem Wasser leicht löslich, weniger in kaltem. Das *Kupfersalz* ist sehr leicht löslich, krystallisirt in hellgrünen Blättchen und bildet auch eine Cuprammoniumverbindung. Das *Silbersalz* krystallisirt in feinen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche sich am Licht schnell schwärzen. Die sauren Ester der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure lassen sich auch durch Behandeln der freien Säure mit einem primären Alkohol und Salzsäuregas darstellen. Der *p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Diäthyläther*, $C_6H_3\equiv(-COOC_2H_5, -SO_2OC_2H_5, -NO_2)$, wurde durch Behandeln des Silbersalzes des sauren Aethers mit Jodäthyl erhalten. Er krystallisirt in Blättchen, welche bei 65 bis 66° schmelzen, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Wasser unlöslich sind. Durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird der Diäthyläther anscheinend verseift, auch beim Kochen mit Wasser oder Alkohol tritt Verseifung ein, und es entsteht der saure Aethyläther. Diese leichte Verseifung des einen Aetherrestes durch Alkali, Wasser oder Alkohol ist charakteristisch für alle Ester der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure. Der *p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Aethylmethyläther*, $C_6H_3\equiv(-COOC_2H_5, -SO_2CH_3, -NO_2)$, entsteht beim Behandeln des sauren Aethyläthers mit Jodmethyl; er bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 80° schmelzende, kurze, dicke, abgerundete, weifse Krystalle (aus Alkohol) oder flache, in die Länge gezogene, durchscheinende Prismen (aus Aether). Beim Behandeln des Aethylmethyläthers mit Kalihydrat, Wasser oder Alkohol wird stets die Methylgruppe

abgespalten und der saure Aethyläther gebildet. Der *p-Mononitro-o-sulfobenzoësäure-Methyläthyläther*, $C_6H_3\equiv(-COOCH_3, -SO_2OC_2H_5, -NO_2)$, analog dargestellt, bildet bei 68° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, zu Büscheln vereinte feine, weiſse Nadeln. Hier wird beim Kochen des Methyläthyläthers mit Wasser oder Alkohol naturgemäſs die Aethylgruppe abgespalten und der saure Methyläther zurückgebildet.

E. Eger [1]) stellte im Anschluſs an frühere Untersuchungen [2]) Derivate der *p-Mononitro-m-amidobenzolsulfosäure* dar. Die *Diazoverbindung der p-Mononitro-m-amidobenzolsulfosäure*, $C_6H_3\equiv(-NO_2, -SO_3, -N=N).H_2O$, wurde erhalten durch Versetzung einer Lösung von 6,6 g der Säure in der zehnfachen Menge Wasser mit 4,2 ccm einer 49 procentigen Lösung von Natriumnitrit. Die so erhaltene *Diazobenzolnitrosulfosäure* bildet hellgelbe, lange Nadeln, liefert mit der Schäffer'schen [3]) β-Naphtolsulfosäure ein sehr lebhaft gefärbtes *Orange* und mit β-Naphtol einen *Azofarbstoff* von der Formel $C_6H_3\equiv(-NO_2, -SO_3Na, -N=N-C_{10}H_6OH)$. Derselbe löst sich mit violetter Farbe in Natronlauge und fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure wieder aus; er krystallisirt in prachtvoll grün und roth schillernden dichroïtischen, hygroskopischen Blättchen. Durch Behandeln mit Zinnchlorür (8 g) und Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 (6 g) wurde die p-Nitro-m-amidobenzolsulfosäure (2,2 g) zu *p-Phenylendiaminsulfosäure*, $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$, reducirt, welche in Wasser und Salzsäure leicht, in Alkohol schwer, in Aether und Benzol nicht lösliche, weiſse Nadeln bildet, die sich an der Luft leicht grün färben. Die p-Phenylendiaminsulfosäure wurde identificirt mit der von Grieſs [4]) bereits erwähnten Diamidobenzolsulfosäure, welche durch Reduction von *Echtgelb* (*Amidoazobenzoldisulfosäure*) mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht. Zur Entscheidung der Constitution des *Echtgelbs* wurde dasselbe diazotirt und die so erhaltene Diazoverbindung durch Kochen mit Alkohol in *Azobenzoldisulfosäure* übergeführt, welche sich mit der schon von Limpricht [5]) und

[1]) Ber. 1889, 847. — [2]) JB. f. 1888, 2148. — [3]) JB. f. 1869, 488 f. — [4]) JB. f. 1882, 585 ff. — [5]) Daselbst, S. 1003.

Roddatz[1]) dargestellten Säure als identisch erwies. Dieselbe hat die Constitution $\overset{SO_3H}{\langle\quad\rangle}N{=}N\langle\quad\rangle SO_3H$, womit zugleich feststeht, dafs in der Amidoazobenzoldisulfosäure die zweite Sulfogruppe sich in der Metastellung zur Azogruppe befindet und dafs das Echtgelb somit die Constitution $NH_2\overset{SO_3H}{\langle\quad\rangle}N{=}N\langle\quad\rangle SO_3H$ besitzt. Die Azobenzoldisulfosäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in zwei Amidobenzolsulfosäuren zu zerlegen, gelang nicht, vielmehr fand sich in dem Reductionsproducte eine neue, einheitliche Amidosulfosäure. Es ist somit wahrscheinlich, dafs hier eine molekulare Umlagerung, ähnlich der des Azobenzols in Benzidin, vor sich gegangen und eine Diphenylindisulfosäure entstanden ist, worauf einzelne Reactionen des Reductionsproductes schliefsen lassen. Diazotirt und mit Naphtol versetzt, giebt es einen in Wasser sehr schwer löslichen Farbstoff, der entschieden roth färbt, während die Azofarbstoffe aus Amidobenzolsulfosäure orange färben. Jener giebt mit concentrirter Schwefelsäure ein tiefes Violett, diese dagegen geben eine bläulichrothe Lösung. Mit Naphtylamin liefert die diazotirte Lösung der neuen Säure eine intermediäre Diazoverbindung, die mit Naphtol eine rothviolette, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Verbindung einging, ähnlich wie dies die sämmtlichen Diphenylbasen und ihre Sulfosäuren vermögen. Es gelang aber nicht, das Reductionsproduct mit einer durch Sulfuriren von Diphenylin erhaltenen Diphenylindisulfosäure zu identificiren.

R. Otto[2]) veröffentlichte „Beiträge zur Kenntnifs der *Sulfoverbindungen*“, in welchen Untersuchungen mitgetheilt werden, welche zur Lösung des Problems der Synthese von *Disulfonen* der Formel $H_2C{=}(-SO_2R, -SO_2R)$, wie auch zur Erweiterung der Kenntnisse von den alkylsulfonirten Säuren unternommen waren. Die erste Versuchsreihe behandelt das Verhalten sulfin-

---

1) JB. f. 1882, 1003. — 2) J. pr. Chem. [2] 40, 505; siehe auch JB. f. 1884, 1314 ff. und 1332; f. 1885, 1587 ff.; f. 1886, 1544; f. 1887, 1861; f. 1888, 2143; Ber. 1886, 2806 ff.

saurer Alkalisalze gegen mehrfach halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe, in denen die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind. Vorausgeschickt werden die Resultate der krystallographischen Untersuchung des Methylphenylsulfons, des Methyl-p-tolylsulfons und ihrer Jodsubstitute, welche von L. Brugnatelli vorgenommen sind, ebenso wie die im Weiteren mitgetheilten krystallographischen Notizen von Diesem herrühren. *Methylphenylsulfon* bildet grofse, stark glasglänzende, vollkommen durchsichtige, rhomboëderähnliche Krystalle des monosymmetrischen Systems, deren Axenverhältnifs $a:b:c = 0,8313:1:0,2948$ beträgt. Der Winkel β ist gleich 87° 50,5′. Beobachtete Formen sind: (110) ∞P; (010) $\infty \mathbf{P} \infty$; (100) $\infty P \infty$; ($\bar{1}$01) $P \infty$; (101) $-P\infty$; (141) $4 P 4$; Winkel: (110):(100) = 39° 43°; ($\bar{1}$01):($\bar{1}$00) = 72° 24°; (101):(100) = 68° 34°. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene, eine Spaltbarkeit ist nicht vorhanden, die Doppelbrechung ist stark negativ. *Monojodmethylsulfon* bildet lebhaft glasglänzende, monosymmetrische Krystalle, welche vollkommen isomorph sind mit dem Monobrommethylphenylsulfon. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1:0,7961:0,4591$; der Winkel β beträgt 89° 0′. Beobachtete Winkel: (110):(010) = 39° 6′; (001):(011) = 29° 28′; (110):(001) = 89° 22′. *Methyl-p-tolylsulfon* bildet ziemlich kleine, aber sehr glänzende, entweder prismatische oder nach (100) tafelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 2,3792:1:0,7226$; der Winkel β beträgt 83° 25′. Beobachtete Formen: (100) $\infty P \infty$; (110) ∞P; (001) $0P$; ($\bar{2}$01) $2 P \infty$; (111) $-P$; Winkel: (110):(100) = 67° 4′; (100):(001) = 83° 25′; (110):(111) = 50° 28′. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene, die Doppelbrechung ist stark positiv. *Monojodmethyl-p-tolylsulfon* krystallisirt monosymmetrisch. Es bildet sehr feine, glasglänzende Nadeln, aus Essigäther erhält man auch etwas dickere Prismen, aber stets von langprismatischer Form. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1,3290:1:0,4071$; der Winkel β beträgt 86° 28 1/3′. Beobachtete Formen: (110) ∞P; (100) $\infty P \infty$; (201) $2 P \infty$; (011) $P \infty$; Winkel: (110):(100) = 52° 48′; (011):($\bar{1}$10) = 74° 36′; (011):(0$\bar{1}$1) = 44° 14′. Die optische Axenebene läuft parallel der Symmetrieebene, die Doppel-

brechung ist stark positiv. Bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid haben schon A. Michael und E. M. Palmer[1]) ein verschiedenes Verhalten der beiden Jodatome nachgewiesen. Während das eine sich nämlich leicht und glatt gegen das Radial $SO_2C_6H_5$ austauscht, unter Bildung von Monojodmethylphenylsulfon, wirkt das benzolsulfinsaure Natrium auf dieses Jodmethylphenylsulfon erst unter Druck ein, und zwar nicht unter Bildung von Methylendiphenylsulfon, sondern von Methylphenylsulfon, ein Vorgang, welcher durch R. Otto und H. Engelhardt[2]) später seine Erklärung fand. Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium, im Verhältnifs von 1 Mol. zu 2 Mol. in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° erhitzt, wirken in analoger Weise unter Bildung von *Aethylidenchlorphenylsulfon*, $CH_3C\equiv(-H, -Cl, -SO_2C_6H_5)$, auf einander ein, und ebenso entsteht bei der Einwirkung von Aethylidenchlorid auf p-toluolsulfinsaures Natrium bei 48° schmelzendes *Aethylidenchlor-p-tolylsulfon*, $CH_3C\equiv(-H, -Cl, -SO_2C_7H_7)$. Bei einem Versuche wurde hierbei unter den Reactionsproducten auch *Tolylsulfonacetsäure* nachgewiesen, welche in dicken, rhombischen, bei 117 bis 118° schmelzenden Tafeln krystallisirte, die durch Kali in bei 86 bis 87° schmelzendes Methyltolylsulfon übergeführt wurden. Diese Versuche zeigen, dafs, während sich das eine Halogenatom in den Disubstituten des Methans gegen sulfinsaures Alkali aufserordentlich reactionsfähig verhält, dieses in den entsprechenden Aethansubstituten, d. h. in denen vom Typus des Aethylidenchlorids, bei Einwirkung von Sulfinsäuresalz kaum noch des Austausches gegen $SO_2\overset{I}{R}$ fähig ist. Die Aufnahme des Radicals CH_3 in das Molekül der Dihalogensubstitute des Methans verringert die in Rede stehende Reactionsfähigkeit des einen in Betracht kommenden Halogenatoms erheblich, drückt sie gegenüber benzolsulfinsaurem Natrium sogar fast auf Null herab. Beim Erhitzen von Benzalchlorid (1 Mol.) mit benzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler im Wasserbade wurde

[1]) JB. f. 1884, 1332. — [2]) JB. f. 1888, 2167.

als Product ein Monophenylsubstitut des Benzylchlorids, *Benzylidenchlorphenylsulfon*, $C_6H_5C\equiv(-H, -Cl, -SO_2C_6H_5)$ (das Radical C_6H_5CH als Benzyliden bezeichnet), in kleinen, breiten, glasglänzenden Nadeln erhalten. Analog entstand aus Benzalchlorid und p-toluolsulfinsaurem Natrium *Benzylidenchlor-p-tolylsulfon*, $C_6H_5C\equiv(-H, -Cl, -SO_2C_7H_7)$, welches kleine, gelblichweifse, bei 203° schmelzende, glasglänzende Nadeln bildet. Der Eintausch des Phenylradicals für ein Wasserstoffatom schwächt hiernach die Reactionsfähigkeit des einen Halogenatoms in den Disubstituten gegenüber sulfinsaurem Alkali ebenfalls, aber lange nicht in dem Mafse ab, wie die Abgabe eines Wasserstoffatoms gegen das Methylradical es thut. Aus den bisher besprochenen Versuchen läfst sich im Allgemeinen folgern, dafs bei der Einwirkung von sulfinsaurem Alkali auf Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, nur das eine Halogenatom, und zwar mehr oder weniger leicht, durch $\overset{|}{R}SO_2$ unter Bildung von Monohalogensubstituten von Monosulfonen ersetzt wird. Das in diesen enthaltene Halogenatom, das zweite der Halogenatome der Ausgangsverbindung, ist des Austausches gegen $\overset{|}{R}SO_2$ bei der Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nicht fähig. Tritt dieses Agens mit jenen Verbindungen in Wechselwirkung, was, wenn überhaupt, erst weit über 100° und unter Druck, sowie nur bei Gegenwart von Wasser geschieht, so entstehen, indem Wasser zerlegt, an die Stelle des Halogenatoms aber Wasserstoff gesetzt wird, der Kategorie der Monosulfone angehörende Verbindungen, neben verschiedenen Oxydationsproducten. Aehnlich wirken auf die Monohalogensubstitute der Sulfone bei Gegenwart von Wasser ätzende Alkalien, sowie Alkoholate ein. Natriumäthylat scheint sogar weit leichter als eins der anderen Agentien die Reduction zu Stande zu bringen. — Die Einwirkung von sulfinsaurem Alkali auf trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoff ist schon von R. Otto und W. Otto [1]) untersucht. *Chloroform* und *benzolsulfinsaures Natrium* wirken gar nicht auf einander ein. Bei der Einwirkung

[1]) JB. f. 1888, 2141 ff.

von Methylchloroform auf benzolsulfinsaures Natrium entsteht *Aethylendiphenylsulfon*, ein Vorgang, welcher sich nur in der Weise erklären läfst, dafs bei der Einwirkung des sulfinsauren Alkali's nur das eine Phenylsulfonradical sich an diejenige Stelle begiebt, welche das substituirte Chloratom in dem ursprünglichen Methylchloroform einnimmt, dafs das zweite dagegen in die Methylgruppe dieser Verbindung eintritt, nachdem diese zuvor in Folge einer Atomwanderung des einen Chloratoms in die Gruppe CH_2Cl umgewandelt wurde. Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf benzolsulfinsaures Natrium wird ebenso kein Disulfon, $C_6H_5SO_2CH_2-C_6H_4SO_2C_6H_5$, sondern *Benzylphenylsulfon*, $C_6H_5CH_2SO_2C_6H_5$, gebildet, offenbar nur deshalb, weil das Benzotrichlorid keinem seiner Chloratome eine Wanderung in den aromatischen Kern gestattet. Das so erhaltene Benzylphenylsulfon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, schmilzt bei 146 bis 147° und bildet rhombische, stark glasglänzende, dünne Prismen mit sehr gut ausgebildeter pyramidaler Endfläche. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1,4863:1:0,6741$. Beobachtete Formen: (100) $\infty \breve{P} \infty$; (210) $\infty \breve{P} 2$; (110) ∞P; (010) $\infty \bar{P}$; (101) $\breve{P} \infty$; (010) $\bar{P} \infty$; Winkel: (110):(̄110) $= 67° 52'$; (011):(0̄11) $= 67° 58'$. Die Versuche berechtigen zu der Annahme, dafs es unmöglich ist, aus Trihalogensubstituten von Kohlenwasserstoffen, in welchen die reactionsfähigen Halogenatome nur mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, durch Einwirkung von sulfinsaurem Alkali Trisulfone zu erhalten; sie zeigen vielmehr, dafs dabei, ähnlich wie bei der Einwirkung jenes Agens auf dihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe vom Typus des Aethylidenchlorids, nur eins der Halogenatome durch $\overset{I}{R}SO_2$, die beiden anderen aber durch Wasserstoff ersetzt werden, im Falle die Halogenatome in den Substituten, wie im Benzotrichlorid, gleichsam fixirt, d. h. einer Wanderung nicht fähig sind. Kann eine solche stattfinden, wie im Methylchloroform, so entsteht ein Disulfon, in diesem Falle das symmetrische Aethylidendiphenylsulfon. — In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen mehrfach halogensubstituirte Fettsäuren (in Form ihrer Alkalisalze und Ester), worin die Halogenatome mit

einem Kohlenstoffatome verbunden sind, untersucht. Bei der Einwirkung von dichloressigsaurem Natrium (1 Mol.) auf benzolsulfinsaures Natrium (2 Mol.) wurde *Monochlormethylphenylsulfon*, $CH_2Cl-SO_2C_6H_5$, in kurzen, asymmetrischen, glasglänzenden, bei 52 bis 53° schmelzenden Prismen erhalten. Analog entstand aus dichloressigsaurem Natrium und p-toluolsulfinsaurem Natrium *Monochlormethyl-p-tolylsulfon*, $CH_2Cl-SO_2C_7H_7$, welches in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol und Benzol leicht lösliche, bei 84° schmelzende, grofse, dünne, lebhaft glasglänzende, rhombische Tafeln bildet, deren Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}6052:1:0{,}7851$ beträgt. Beobachtete Formen: (001) 0 P; (011) $\check{P}\,\infty$; (221) 2 P; Winkel: (001):(011)=38° 8'; (221):(2$\bar{2}$1)=36° 30'. Diese Versuche beweisen die Unmöglichkeit, aus dem dichloressigsauren Salze mittelst benzolsulfinsauren Alkali's ein Disulfon von der Formel $CH_2=(-SO_2\overset{I}{R}, -SO_2\overset{I}{R})$ darzustellen. — Bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α-dichlorpropionsaures Natrium wurde neben *Aethylidenchlorphenylsulfon Aethylendiphenylsulfon*, $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$, erhalten, welches kleine, glas- oder seideglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht lösliche, bei 179 bis 180° schmelzende Nadeln vorstellt. Beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak geht es in *Diphenylsulfonäthylamin* über, welches bei 77 bis 78° schmelzende, kleine, schiefwinkelige, aus den Flächen (100), (010), (001) bestehende Parallelepipede des asymmetrischen Systems bildet. Beobachtete Winkel: (100):(010) = 65° 40' approx.; (100):(001) = 80° 5' approx.; (010):(001) = 43° 56' approx. Analog entsteht bei der Einwirkung von p-toluolsulfinsaurem Natrium auf dichlorpropionsaures Natrium *Aethylidenchlortolylsulfon* und *Aethylenditolylsulfon*, $C_2H_4(SO_2C_7H_7)_2$. Letzteres bildet bei 200 bis 201° schmelzende, feine, weifse, glasglänzende Nadeln, oder atlasglänzende Blättchen. Ersteres wurde in schwach glänzenden, bei 84° schmelzenden, dünnen, rhombischen Tafeln von spitzrhombischer Gestalt erhalten, welche sich nach der Basis (001) von einer Pyramide (111) und kleinen Flächen (011) begrenzt zeigten. Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 0{,}5202:1:0{,}7876$. Beobachtete Winkel: (111):(11$\bar{1}$) = 60° 44'; (111):($\bar{1}$11) = 46° 56'. Diese Versuche

liefern den Beweis, dafs sich durch Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf die gleichen Salze von Dihalogensubstituten der Fettsäuren, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, diese Halogene nicht durch 2 Radicale $\overset{I}{R}SO_2$ ersetzen lassen, offenbar, weil die bei Eintritt eines solchen Radicals an Stelle eines Halogenatomes sich zunächst bildenden Salze von monohalogensubstituirten Sulfocarbonsäuren sofort Sulfonspaltung erleiden, und die dann entstehenden monohalogensubstituirten Säuren, wenn sie überhaupt einer weiteren Veränderung durch das sulfinsaure Salz zugänglich sind, zu Monosulfonen reducirt werden. Ein analoges Verhalten zeigte der Dichloressigsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von benzol- resp. p-toluolsulfinsaurem Natrium, indem auch hier die Bildung von Monochlormethylphenylsulfon resp. Monochlormethyltolylsulfon beobachtet wurde. *Trichloressigsaures Natrium* und *benzol-* resp. *p-toluolsulfinsaures Natrium* treten nicht in Wechselwirkung mit einander; ferner wirken Trichloressigäther und sulfinsaures Alkali erst bei etwa 130° und im geschlossenen Rohre in sehr complicirter Weise auf einander ein. — Eine andere Versuchsreihe behandelte das Verhalten von Sulfocarbonsäuren (in Form der freien Säuren, der Alkalisalze, der Ester) gegen Chlor und Brom. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von *Phenylsulfoëssigsäure* wurde stets nur *Dichlormethylphenylsulfon* gebildet, ein Monochlorsubstitut scheint auf diesem Wege nicht zu entstehen. Das *Dichlormethylphenylsulfon*, $CHCl_2-SO_2C_6H_5$, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol und Essigäther leicht lösliche, bei 59° schmelzende, glasglänzende, prismatische Krystalle des monosymmetrischen Systems, welche gewöhnlich nach einer Prismenfläche tafelförmig ausgebildet sind und dadurch einen rectangulären Habitus erhalten. Ihr Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 0{,}9945:1:1{,}0934$; der Winkel $\beta = 88^{0}\,32'$. Beobachtete Formen; (110) ∞P; (100) $\infty \bar{P} \infty$; (001) $0\,P$; (101) $-\bar{P}\infty$; ($\bar{1}01$) $\bar{P}\infty$: (122) $-\bar{P}2$; Winkel: (110):(100) $= 44^{0}50'$; (100):(101) $= 41^{0}46'$; (100):(001) $= 88^{0}\,32'$. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene; die Doppelbrechung ist stark positiv. Bei der Einwirkung von Brom auf Phenylsulfoëssigsäure entstehen

Mono- und Dibrommethylphenylsulfon gleichzeitig neben einander. Das *Monobrommethylphenylsulfon* bildet bei 46 bis 48° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol leicht lösliche, sehr glänzende, meist nach der Basis dicktafelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems. Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 1:0,7916:0,4497$, der Winkel $\beta = 89^{0}\ 21^{1}/_{3}'$. Beobachtete Formen: (001) 0 *P*, (010) ∞ *P* ∞, (110) ∞ *P*, (011) *P* ∞, (211) 2 *P* ∞; Winkel: (110):(010) = 38° 22′, (001):(011) = 29° 36′, (110):(001) = 89° 22′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001) 0 *P*, die optische Axenebene läuft parallel der Symmetrieebene, die Doppelbrechung ist stark negativ. Das *Dibrommethylphenylsulfon*, $CHBr_2-SO_2C_6H_5$, welches, wie das Monobromsubstitut, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol leicht, aber weit weniger als dieses löslich ist, bildet grofse, meist flächenreiche monosymmetrische Krystalle vom Habitus des entsprechenden und mit ihm vollständig isomorphen Dichlorsubstitutes, nur mit weniger vollkommenen Flächen. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 0,9647:1:1,0455$, der Winkel $\beta = 88^{0}\ 55'$. Beobachtet wurden dieselben Formen, wie bei der Chlorverbindung, aufserdem (120) ∞ *P* 2 und ($\bar{1}$02) $^{1}/_{2}$ *P* ∞. Beobachtete Winkel: (110):(100) = 43° 58′, (100):(101) = 42° 12′ (100) : (001) = 88° 55′. Die Spaltbarkeit ist leicht nach (100), die optische Axenebene und Doppelbrechung sind wie bei der Chlorverbindung. — Die *Tolylsulfoëssigsäure* verhält sich in Form eines ihrer Alkalisalze gegen Chlor und Brom der entsprechenden Benzolverbindung durchaus analog, d. h. sie giebt mit Chlor sofort Dichormethyl-p-tolylsulfon, mit Brom ein Gemenge von Mono- und Dibrommethyltolylsulfon. Das bei 114° schmelzende *Dichlormethyl-p-tolylsulfon*, $CHCl_2-SO_2C_7H_7$, bildet in Wasser nicht, in siedendem Alkohol leicht lösliche, sehr glänzende, rhombische Krystalle, entweder mit vorherrschenden Pyramiden, wobei oft auch eine Prismenfläche grofs ist, oder tafelförmig nach (100). Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 0,5323:1:0,7909$. Beobachtete Formen: (001) 0 *P*, (011) $\check{P}$ ∞, (111) *P*, (110) ∞ *P*; Winkel: (001) : (011) = 38° $20^{1}/_{2}'$. (011) : (111) = 49° 22′. Das *Monobrommethyl-p-tolylsulfon*, $CH_2Br-SO_2C_7H_7$, bildet in Wasser unlösliche, in sie-

dendem Alkohol oder Essigäther leicht lösliche, bei 90 bis 92° schmelzende, lange, feine, weiſse, nadelförmige Krystalle des monosymmetrischen Systems, welche mit dem Monojodmethyl-p-tolylsulfon isomorph sind. Beobachtete Winkel: (100):(110) = 52° 5′, (100):(201) = 55° 12′, (110):(201) = 69° 30′. Auſser in diesen monosymmetrischen Nadeln scheint das Monobrommethyl-p-tolylsulfon auch noch in bei 73 bis 77° schmelzenden, dicktafelförmigen, rhombischen, hemiëdrischen Krystallen zu krystallisiren. Das *Dibrommethyl-p-tolylsulfon*, $CHBr_2-SO_2C_7H_7$, stellt stets prismatisch ausgebildete, monosymmetrische, sehr durchsichtige Krystalle mit starkem Glasglanz vor, welche bei 116 bis 117° schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol leicht, aber weit weniger als das entsprechende Monobromsubstitut löslich sind. Das Axenverhältniſs beträgt: $a:b:c = 1,3956:1:1,1030$, der Winkel $\beta = 63° 59^1/_2′$. Beobachtete Formen: (110) ∞P; (100) $\infty \bar{P} \infty$; (001) $0P$; (011) $\bar{P} \infty$; (120) $\infty \bar{P} 2$; Winkel: (100):(110) = 51° 14′, (100):(001) = 63° $59^1/_2′$, (001 : (011) = 44° 45′. Die optische Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Diese Versuche zeigen, daſs Dihalogensubstitute einer Sulfoëssigsäure im freien Zustande, selbst bei Ausschluſs von Alkali, nicht existenzfähig sind, und sofort nach ihrer Bildung in Dihalogensubstitute von Sulfonen unter Austritt von Kohlensäure zerfallen; ferner daſs wenigstens die Monobromsubstitute jener Säuren und sogar innerhalb ihrer Alkalisalze, in der Kälte beständige Verbindungen vorstellen, die erst bei höherer Temperatur der Sulfonspaltung unterliegen. — Die Versuche wurden auch auf α-Phenylsulfopropionsäure und α-Tolylsulfopropionsäure ausgedehnt. Die Darstellung der *α-Phenylsulfopropionsäure*, $CH_3CH(SO_2C_6H_5)COOH$, gelingt am besten durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und α-Brompropionsäureäthyläther in alkoholischer Lösung am Rückfluſskühler im Wasserbade, und Verseifung des gebildeten α-Phenylsulfopropionsäure-Aethyläthers mit wässeriger Natronlauge. Auch aus α-brompropionsaurem und benzolsulfinsaurem Natrium läſst sich die Säure darstellen. Die *α-Phenylsulfopropionsäure* ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, schmilzt bei 115 bis 116°

und bildet lockere Aggregate kleinster, milchweifser Nadeln, die im polarisirten Lichte unter dem Mikroskope eine bedeutende Auslöschung zeigen, daher dem mono- oder asymmetrischen Systeme angehören. Das *Natriumsalz* läfst sich in wässeriger Lösung längere Zeit kochen, ohne dafs alkalische Reaction eintritt, erleidet also keine Sulfonspaltung. Das *Baryumsalz*, $(CH_3CHSO_2C_6H_5COO)_2Ba . 2 H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, blätterige Aggregate, welche aus regellos gestalteten, scherbenförmigen, stark durchsichtigen Blättchen bestehen Der *Aethyläther* ist ein schwach gelbliches, dickliches, fast geruchloses Oel, welches bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt und sich schon bei 17° etwa wieder verflüfsigt. — *α-α-Phenylsulfobrompropionsäure*, $CH_3CBr(SO_2C_6H_5)COOH$, entsteht beim Zusammenbringen gleicher Moleküle α-Phenylsulfopropionsäure und Brom unter Wasser oder in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Sie tritt in Krystallkrusten, welche aus kleinen, dicken, lebhaft glasglänzenden Prismen mit einer schiefen Endfläche bestehen und in feinsten Nadeln auf, die aus einer Zerfaserung jener hervorzugehen scheinen. Sie schmilzt bei 139° und hat eine ausgeprägte Neigung, der Sulfonspaltung anheimzufallen. Beim Kochen der wässerigen Lösung wird die Säure in Kohlensäure und Aethylidenbromphenylsulfon gespalten. Auch die Alkalisalze der α-α-Phenylsulfobrompropionsäure scheinen kaum existenzfähig zu sein. Das *Aethylidenbromphenylsulfon*, $CH_3CHBrSO_2C_6H_5$, bildet in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Benzol leicht lösliche, bei 49 bis 50° schmelzende, aus rectangulären Tafeln bestehende Krystalle, welche nach den optischen Eigenschaften dem rhombischen Systeme angehören. — Die *α-Phenylsulfoproprionsäure* aus Jodmethyl und dem Natriumsubstitut des Phenylsulfoëssigsäure-Aethyläthers darzustellen, gelang nicht. Gegen Chlor verhält sich die α-Phenylsulfopropionsäure ähnlich wie gegen Brom. — Gleich der α-Monobrom-α-phenylsulfopropionsäure ist auch die *monochlorirte* Säure bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig, erleidet aber bei höherer Temperatur leicht, namentlich in Form ihres Alkalisalzes, Sulfonspaltung zu *Aethylidenchlorphenylsulfon*, aus dessen Constitution folgt, dafs die gechlorte Säure der Reihe der α-Sub-

stitute angehört, und dafs demnach Chlor analog dem Brom auf α-Phenylsulfopropionsäure einwirkt. — *α-p-Tolylsulfopropionsäure* wurde, wie die entsprechende Phenylverbindung, durch Verseifung ihres aus α-Brompropionsäureäther und p-toluolsulfinsaurem Natrium durch Erhitzen in Alkohol unter Druck bei 150° erhaltenen Esters dargestellt. Sie bildet in Alkohol leicht lösliche, bei 37° schmelzende, farblose, krystallinische Krusten, welche Anlage zur säulenförmigen Entwickelung zeigen. Durch Kali erleidet die Säure leicht Sulfonspaltung unter Bildung von bei 55 bis 56° schmelzendem *Aethyl-p-tolylsulfon*. Chlor verhält sich gegen die Säure wie gegen die entsprechende Phenylverbindung. — Chlorgas wirkt auf Phenylsulfoëssigsäure-Aethyläther nicht ein, dagegen wurde bei der Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf diesen phenylirten Sulfoëster (1 Mol.) im geschlofsenen Rohre bei 90° ein Product erhalten, welches bei der Verseifung mit Natronlauge bei 76° schmelzendes Dibrommethylphenylsulfon lieferte. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dafs das Product der Einwirkung von Brom auf *Phenylsulfoëssigsäure-Aethyläther* ein *Dibrom*substitut dieser Verbinduug enthielt. Beim Erhitzen des Phenylsulfoëssigsäureäthers mit Brom auf höhere Temperatur scheint der gröfste Theil des entstehenden Dibromsubstitutes sofort weiter in Kohlensäure, Dibromsulfon und andere, zum Theil ölige Producte übergeführt zu werden. *p-Tolylsulfoëssigsäure-Aethyläther* verhält sich gegen Brom ganz analog. Das Bromirungsproduct gab bei der Verseifung mit Kalilauge unter Austritt von Kohlensäure bei 117° schmelzendes Dibrommethyl-p-tolylsulfon. — Schliefslich wurde noch zur Entscheidung der Frage, ob ähnlich, wie Halogensubstitute der Phenylsulfoëssigsäure in ihren Estern existenzfähig sind, sie auch in Form ihrer Chloride sich darstellen lassen, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsulfoëssigsäure studirt. Gleiche Moleküle Phenylsulfoëssigsäure und Phosphorpentachlorid wirken unter Bildung von bei 58° schmelzendem *Phenylsulfoacetylchlorid*, $CH_2(SO_2C_6H_5)COCl$, auf einander ein. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Phenylsulfoessigsäure wurde ein Product erhalten, welches beim Behandeln mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung bei 56° schmelzendes Dichlormethyl-

phenylsulfon lieferte. Bei Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Säure wird zunächst wiederum das Chlorid derselben gebildet. Aus diesem entsteht dann, indem mit jedem Molekül desselben 2 Mol. Phosphorpentachlorid in Wechselwirkung treten, neben Phosphorchlorid, ein Dichlorsubstitut, das *Chlorid der Phenylsulfochloressigsäure*, $C Cl_2 (S O_2 C_6 H_5) C O Cl$, welches schliefslich durch Wasser in die entsprechende Säure, und da Dihalogensubstitute der Phenylsulfoëssigsäure nicht existenzfähig sind, in Dichlormethylphenylsulfon und Kohlensäure zerfallen mufste. Bei der Einwirkung endlich von 3 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Phenylsulfoëssigsäure findet eine weitergehende Reaction statt, die u. a. durch das Auftreten von Benzolsulfochlorid und gechlorten Benzolen, auch wohl kleinen Mengen von Chlorschwefel gekennzeichnet wird. Diese Versuche gestatten den Schlufs, dafs ebenso wie Dihalogensubstitute der Sulfoëssigsäuren in ihren Estern, sie auch in ihren Halogenanhydriden existenzfähig sind.

O. Heinichen [1]) stellte *Dibromsulfanilsäure* und einige Derivate derselben dar. Zur Darstellung der *Dibromsulfanilsäure*, $C_6(NH_2, Br, H, SO_3H, H, Br)$, welche schon früher von Schmitt [2]) und von Lenz [3]) beschrieben ist, wurde theils von der Sulfanilsäure selbst, theils von deren Baryumsalz ausgegangen. Die Säure wurde in Wasser gelöst resp. darin suspendirt, und entweder mit freiem Brom, oder mit Brom in stat. nasc. (unterbromigsaurem Natron und Salzsäure, oder bromsaurem Kali und Bromwasserstoffsäure) behandelt. Bei der Anwendung von freiem Brom wird die Bildung von Tribromanilin auf das geringste Mafs beschränkt, wenn man das Halogen bei starker Verdünnung auf die Sulfanilsäure einwirken läfst. 17,3 g der letzteren wurden fein gepulvert in 500 ccm Wasser suspendirt und ihr langsam unter stetem Umschütteln 10 ccm Brom tropfenweise zugegeben; oder 17,3 g Sulfanilsäure wurden in 500 ccm heifsen Wassers gelöst, mit 21 g 35procentiger Salzsäure versetzt und eine frisch bereitete, auf 150 ccm verdünnte Lösung von 10 ccm Brom in einer 16 g Natron

---

[1]) Ann. Chem. 253, 267. — [2]) JB. f. 1861, 619 f. — [3]) JB. f. 1876, 637 f.

enthaltenden Lauge unter Umrühren zugetropft; oder endlich 17,3 g Sulfanilsäure wurden in 500 ccm heifsen Wassers gelöst, mit 37,6 g einer 43 procentigen destillirten Bromwasserstoffsäure (entsprechend 16 g BrH) vermischt und ihr eine Lösung von 11,1 g bromsaurem Kali in 250 ccm Wasser unter Umrühren zugetropft. Bei dieser letzten Darstellungsweise entstand kein Tribromanilin. Chlorbaryum fällte aus den verschiedenen Lösungen das dibromsulfanilsaure Baryum in weifsen, seideglänzenden Nadeln. Die Bildung von Tribromanilin wurde selbst bei Anwendung von mit Phosphorpentoxyd entwässertem Brom und bei der Bromirung von trockener, in concentrirter Schwefelsäure suspendirter Sulfanilsäure nicht vermieden. Die Abspaltung der Sulfogruppe aus der Sulfanilsäure und Dibromsulfanilsäure wurde einmal nach der Methode von Armstrong und Miller[1]) mittelst Schwefelsäure und Wasserdampf, sodann auch nach dem Vorgang von Kelbe[2]) mit überhitztem Wasserdampf bewirkt. Aus der Sulfanilsäure die Sulfogruppe abzuspalten, gelingt nur schwierig und unvollständig, die Abspaltung der Sulfogruppe aus der Dibromsulfanilsäure erfolgt dagegen sehr leicht, mit Wasserdämpfen und Schwefelsäure schon bei 100°; sie erfolgt auch, aber nicht so glatt, bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die trockene Säure. Das aus Dibromsulfanilsäure durch Abspaltung der Sulfogruppe gewonnene *Dibromanilin* krystallisirt in bei 83 bis 84° schmelzenden, sehr zarten, weifsen, seideglänzenden Nadeln, es sublimirt in farnartigen Gebilden und siedet unzersetzt bei 262 bis 264°. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Es ist durch seinen Schmelzpunkt verschieden von den vier schon bekannten Dibromanilinen, aber zweifellos identisch mit dem Dibromanilin, welches Limpricht[3]) neben Tribromanilin, Monobromanilin und einem isomeren Dibromanilin bei der Zersetzung von Dibromsulfanilsäure mittelst Wasser bei 150° erhielt. Die Constitution dieses Dibromanilins

---

[1]) JB. f. 1883, 544; f. 1884, 1314. — [2]) JB. f. 1884, 924; f. 1885, 687 und 1186; f. 1886, 587. — [3]) JB. f. 1877, 817.

wurde durch Ueberführung desselben in Dibromphenol bestimmt. Durch Behandeln seiner Lösung in absolutem Alkohol, nach dem Ansäuern mit der nöthigen Menge Schwefelsäure, mit Aethylnitrit im Ueberschuſs wurde es in *schwefelsaures Diazodibrombenzol*, $C_6H_3{\equiv}(-Br, -Br, -N{=}NHSO_4)$, und dieses durch Behandeln mit Schwefelsäure in das bei 55 bis 56° schmelzende *Dibromphenol* von Baeyer [1]) von der Constitution $C_6(OH)BrH_3Br$ übergeführt, und somit also dieses neue Dibromanilin als *Di-o-dibromanilin* von der Constitution $C_6(NH_2)BrH_3Br$ nachgewiesen. Das *salzsaure Di-o-dibromanilin*, $C_6(NH_2)BrH_3Br.HCl$, wird erhalten beim Einleiten von Salzsäure in die Benzol- oder Chloroformlösung des Dibromanilins; es bildet schneeweiſse, bei 126° schmelzende Nadeln. Sein *Platindoppelsalz*, $[C_6NH_2BrH_3Br.HCl]_2.PtCl_4$, zeigt goldgelbe Blättchen. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird das Di-o-dibromanilin zu *m-Dibromchinon*, $C_6O_2Br_2H_2$, oxydirt. Einfacher erhält man das m-Dibromchinon unmittelbar durch Oxydation der Dibromsulfanilsäure. Das m-Dibromchinon ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Die alkoholische Lösung ist weinroth. Aus heiſser, sehr verdünnt alkoholischer Lösung krystallisirt es in schönen, gelben Nadeln, während es aus der Lösung in starkem Alkohol in Blättern erhalten wird. Es sublimirt, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung, schon bei 100° in groſsen, goldgelben, irisirenden Blättern vom Schmelzpunkt 131 bis 132°, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das gleiche m-Dibromchinon wurde auch durch Oxydation von Dibrom-p-amidophenol, $C_6(OH, Br, H, NH_2, H, Br)$, mit normalem Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten.

Die Arbeit von Zd. Lerch [2]) über *o-Mononitrosulfanilsäure* und einige daraus dargestellte Verbindungen ist auch in ein anderes Journal [3]) übergegangen.

Fr. Kehrmann [4]) hat Seine Untersuchungen [5]) über *Jodphenolsulfosäuren* und *Jodchinone* fortgesetzt, sowie gemeinsam mit

---

[1]) JB. f. 1880, 677; Ann. Chem. 202, 138. — [2]) JB. f. 1888, 2150. — [3]) Chem. Centr. 1889 (I), 286 (Ausz.). — [4]) J. pr. Chem. [2] 39, 392; 40, 138. — [5]) JB. f. 1888, 2157.

E. Krause die *o-Monojodthymol-p-sulfosäure* und ihre Derivate näher studirt. Die *o-Monojodthymol-p-sulfosäure*, $C_6H\equiv(-CH_3, -C_3H_7, -J, -OH, -SO_3H)$, wurde dargestellt durch Jodiren von thymol-p-sulfosaurem Kali mit Jod und Jodsäure in salzsaurer Lösung, Neutralisiren des Productes durch Eintragen in Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure. Das hierbei sich bildende Kaliumsalz der o-Jodthymol-p-sulfosäure wird in das Baryumsalz übergeführt und dieses mittelst Schwefelsäure zersetzt. Die so erhaltene freie o-Jodthymol-p-sulfosäure bildet eine strahlig-krystallinische, in Wasser leicht lösliche, bei 80° im Krystallwasser schmelzende und gegen 120° sich unter Jodausscheidung zersetzende Masse. Ebenso zersetzt sich die wässerige Lösung allmählich beim Kochen, während die Lösungen der meisten Salze längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden können. Das *Kaliumsalz*, $C_6H\equiv(-CH_3, -C_3H_7, -J, -OH, -SO_3K).2H_2O$, bildet haarfeine, büschelförmig vereinigte Nadeln; das *Baryumsalz* feine, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht lösliche, weifse Nädelchen; das *Kupfersalz* hellgrüne, concentrisch gruppirte Blättchen; das *Silbersalz* prismatische oder tafelförmige, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter lösliche, ziemlich lichtbeständige Krystalle. Durch Erwärmen mit starker Salpetersäure wird die o-Jodthymol-p-sulfosäure, ebenso wie ihre Salze, unter Abscheidung von Jod und Bildung von Schwefelsäure in das schon von Lallemand[1]) und R. Schiff[2]) erhaltene *Dinitrothymol* übergeführt, welches den Schmelzpunkt 53 bis 54° zeigt. *o-(-Methyl-) Monojodthymochinon*, $C_{10}H_{11}JO_2$, entsteht durch Oxydation der schwefelsauren Lösung eines Salzes der o-Jodthymol-p-sulfosäure mit verdünnter Chromsäurelösung; es bildet prächtig gelbrothe, prismatische, bei 61° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht lösliche Krystalle. Durch Schütteln mit Salzsäure und Zinnchlorür in ätherischer Lösung wird das Chinon leicht in das farblose, prismatische, bei 74° schmelzende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Krystalle bildende *Hydrochinon* über-

---

1) Ann. chim. [3] 49, 148. — 2) JB. f. 1875, 435.

geführt. *Monojodthymochinonmonoxim*, $C_{10}H_{12}JNO_2$, bildet sich beim Kochen einer Lösung des Chinons in 75 procentigem Alkohol mit einem Ueberschufs von salzsaurem Hydroxylamin. Es krystallisirt in langen, goldgelben, in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser unlöslichen, bei 130° schmelzenden und sich rasch zersetzenden Nadeln oder Prismen. Es bildet ein gut krystallisirendes, in kaltem Wasser schwer, in verdünnter Natronlauge fast unlösliches *Natriumsalz*, welches sich in Gestalt glänzender, grüngelber Blättchen beim Zutröpfeln einer alkoholischen Oximlösung zu verdünnter Natronlauge ausscheidet. Die alkalische Lösung des Oxims ist rothgelb. Durch Salpetersäure wird dasselbe unter Jodausscheidung und gleichzeitiger Nitrirung zu Dinitrothymol oxydirt. Das *Acetylderivat des Monojodthymochinonoxims*, $C_{10}H_{11}JNO_2 . C_2H_3O$, entsteht durch Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid; es bildet schöne, goldgelbe, flache, bei 69 bis 70° schmelzende, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln, die sich durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge leicht verseifen lassen. Das *Zinndoppelsalz* des *Monojodamidothymols* wird durch Vermischen einer Lösung des Oxims in alkoholischer Salzsäure mit der zur Entfärbung nöthigen Menge Zinnchlorür in wohl ausgebildeten, farblosen, grofsen, prismatischen Krystallen erhalten, welche sich aber schnell violett färben. Das hieraus abgeschiedene salzsaure Salz oxydirt sich sehr schnell, und das Gleiche ist bei der durch Ammoniak abgeschiedenen Base in noch höherem Mafse der Fall, so dafs dieselbe in völlig reinem Zustande nicht erhalten wurde.

Fr. Mufsmann hat auf Veranlassung von Kehrmann[1]) das durch Oxydation der o-Jod-o-kresolsulfosäure mit Chromsäure dargestellte *Jodtoluchinon* näher untersucht. *m-Monojodtoluchinon*, $C_6H_2(CH_3)JO_2$, durch Oxydation einer schwefelsauren Lösung der *o-Monojod-o-kresol-p-sulfosäure* mit dem $1^1/_2$ fachen der theoretischen Menge Chromsäure erhalten, ist lebhaft feuerroth gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, dagegen unter theilweiser Zersetzung leicht mit Wasserdampf flüchtig, in Alkohol, Aether,

[1]) Siehe oben.

Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem Wasser etwas löslich und schmilzt bei 116 bis 117°. *m-Monojodtoluhydrochinon*, $C_6H_2 \equiv (-CH_{3[2]}, -OH_{[1]}, -OH_{[4]}, -J_{[6]})$, entsteht beim Behandeln einer ätherischen Chinonlösung mit verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung; es krystallisirt in seideglänzenden, weichen, farblosen, strahlig-gruppirten, bei 110 bis 111° schmelzenden, in allen organischen Lösungsmitteln und in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Das *m-Monojodtoluchinonmonoxim*, $C_6H_2 \equiv (-CH_3, -J, -O-, -NOH)$, bildet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Chinonlösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin in goldgelben, kurz prismatischen, häufig wurmartig gekrümmte Aggregate bildenden, unter Zersetzung bei 156° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser fast nicht löslichen, unter Salzbildung in ätzenden und kohlensauren Alkalien sich mit gelbrother Farbe lösenden Krystallen. Kochen mit starker Salpetersäure verwandelt das Oxim in das *Dinitro-o-kresol* vom Schmelzpunkt 85 bis 86°. Das durch Reduction dieses Oxims erhaltene Amidoproduct, *o-Monojod-p-amido-o-kresol*, wird durch Chromsäure oder Eisenchlorid zu Jodtoluchinon oxydirt.

Die *Jodirung* der von Claus und Kraufs[1]) dargestellten *m-Kresol-p-sulfosäure* wurde ferner auf Veranlassung von Kehrmann[2]) von A. Dreher ausgeführt und dabei festgestellt, dafs bei Anwendung von 1 Atom Jod stets Dijodsulfosäure entsteht, während die Hälfte der Kresolsulfosäure unangegriffen bleibt, dafs aber mit 2 Atomen Jod vollständige Jodirung erreicht wird. *Dijod-m-kresol-p-sulfosäure*, $C_6H \equiv (-OH_{[1]}, -J_{[2]}, -CH_{3[3]}, -SO_3H_{[4]}, -J_{[6]})$, am reinsten durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in kleinen, leicht löslichen, bei 70° unter Jodabscheidung sich zersetzenden Nadeln. Die wässerige Lösung zersetzt sich ebenso beim längeren Kochen oder Verdunsten in der Wärme. Das *Kaliumsalz*, $C_6H(CH_3, J_2, OH, SO_3K) . H_2O$, bildet kleine, bräunlich gefärbte, blätterige, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich lösliche Krystalle. Das *Baryumsalz*

---

[1]) JB. f. 1887, 1883. — [2]) Vgl. weiter oben S. 1898 f.

ist ein gelblichweifses, krystallinisches Pulver. *m-Dijodtoluchinon*, $C_6H(CH_3)J_2O_2$, wird durch Oxydation der m-Dijod-m-kresolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung mit wenig überschüssiger Chromsäure in rothgelben, goldglänzenden Blättern erhalten, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol die den Jodchinonen eigenthümliche granatrothe Färbung annehmen. Es schmilzt bei 112 bis 113°, sublimirt unter partieller Zersetzung in gelbrothen, grofsen Blättern, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Dijodsulfosäure wird durch kalte, concentrirte Salpetersäure unter Jodabscheidung glatt zu dem bei 104 bis 105° schmelzenden Trinitro-m-kresol oxydirt.

Schliefslich ist von Baum auf Veranlassung von Kehrmann (S. 1898) die *Carvacrol-p-sulfosäure* jodirt, in der Absicht, durch Oxydation derselben zu dem zweiten möglichen *Jodthymochinon* zu gelangen. Während Jodthymol-p-sulfosäure o-(Methyl-)Jodthymochinon liefert, giebt Jodcarvacrol-p-sulfosäure o-(Propyl-)Jodthymochinon. Zur Darstellung des Chinons versetzt man die verdünnte schwefelsaure Lösung des in grofsen, leicht löslichen, atlasglänzenden Blättern krystallisirenden Kaliumsalzes der *Monojodcarvacrol-p-sulfosäure* mit einem geringen Ueberschufs verdünnter schwefelsaurer Chromsäurelösung. Das so erhaltene *o-(Propyl-)Jodthymochinon* schmilzt bei 65 bis 66°, also 5 bis 6° höher, wie das aus Thymol erhaltene Isomere (S. 1899); es ist mit Wasserdämpfen leichter und auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, und besitzt einen charakteristischen, von dem des Isomeren verschiedenen Chinongeruch. Es löst sich in Alkohol, Aether u. s. w. noch leichter als das Isomere und krystallisirt aus Alkohol in grofsen, granatrothen, durchsichtigen, dünnen Tafeln. In sehr bemerkenswerther Weise unterscheidet es sich von dem Thymolderivat durch sein Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin. Während nämlich Thymochinon durch 1/4 stündiges Kochen mit der drei- bis vierfachen Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung quantitativ oximirt wird, erfolgt die Oximbildung hier zwar auch, bedarf aber dazu einer sehr viel längeren Zeit; ein Verhalten, welches mit der Structur der beiden Verbindungen

übrigens in vollem Einklang steht. Während im Thymolderivat nämlich die Methylgruppe dem oximirbaren Chinonsauerstoff benachbart ist, steht im Carvacrolderivat an dieser Stelle die Propylgruppe, welche die Reactionsfähigkeit des benachbarten Chinonsauerstoffes zwar nicht aufzuheben vermag, aber doch weit mehr erschwert als Methyl.

Die Arbeit von F. Ulzer[1]) über Derivate der *Resorcindisulfosäure* ist bereits im vorigen Bericht[2]) besprochen worden.

Die Arbeit von E. Noelting und O. Kohn[3]) über *m*- und *p-Xylidinsulfosäure* und Derivate derselben ist auch in einer anderen Zeitschrift[4]) erschienen.

O. Widman[5]) stellte *m-Sulfocuminsäure* und *m-Sulfopropylbenzoësäure* nebst Derivaten dar. *m-Sulfocuminsäure*, $C_6H_3 \equiv [-CH(CH_3)_{2[4]}, -SO_2OH_{[3]}, -COOH_{[1]}]$, wurde durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Cuminsäure dargestellt. Das *Baryumsalz*, $C_6H_3[CH(CH_3)_2, SO_2O, COO]Ba . H_2O$, ist in Wasser schwer löslich, die wässerige Lösung fluorescirt nicht. Das *saure Baryumsalz*, $\{C_6H_3[CH(CH_3)_2, COOH, SO_2O]\}_2Ba . 4^1/_2 H_2O$, krystallisirt in schönen, langen, glänzenden, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Die *freie Säure*, aus dem Baryumsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet eine krystallinische, bei 160° schmelzende Masse, deren wässerige Lösung stark fluorescirt. *Sulfocuminsäuredichlorid*, $C_6H_3 \equiv [-CH(CH_3)_{2[4]}, -SO_2Cl_{[3]}, -COCl_{[1]}]$, aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt, bildet grofse, wohl ausgebildete, stark lichtbrechende, bei 55 bis 56° schmelzende Krystalle. *Sulfamincuminsäureamid*, $C_6H_3 \equiv [-CH(CH_3)_{2[4]}, -SO_2NH_{2[3]}, -CONH_{2[1]}]$, entsteht beim Kochen des Chlorids mit Ammoniak in schönen, rhombischen, in heifsem Wasser leicht löslichen, bei 225° schmelzenden Tafeln. Es besitzt deutlich saure Eigenschaften und giebt mit den stärksten Basen Salze. Es löst sich leicht in verdünnter Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure oder Essigsäure unverändert wieder ausgefällt. Beim

[1]) Wien. Akad. Ber. 97 (IIb), 945. — [2]) JB. f. 1888, 2162. — [3]) JB. f. 1886, 1560 ff. — [4]) Chem. Centr. 1889 (I), 254 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 274 (Ausz.). — [5]) Ber. 1889, 2274.

Erwärmen mit starker Kalilauge wird es in *Sulfamincuminsäure*, $C_6H_3\equiv(-CH(CH_3)_{2[4]}, -SO_2NH_{2[3]}, -COOH_{[1]})$, übergeführt, welche in zolllangen, glänzenden, in heifsem Wasser leicht löslichen, bei 246° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie ist identisch mit der von Remsen und Day[1]) durch Oxydation des β-Cumolsulfamid dargestellten *α-Sulfamin-p-propylbenzoësäure*, und mufs hiernach angenommen werden, dafs bei der Oxydation des β-Cumolsulfamids die Sulfamincuminsäure derart gebildet wird, dafs die normale Propylgruppe in Isopropyl umgelagert wird, während die in der Parastellung befindliche Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird. — Die zur Darstellung der m-Sulfopropylbenzoësäure angewandte *Propylbenzoësäure* wurde folgendermafsen dargestellt: 4 g Acetopropylbenzol wurden mit einer Lösung von 7,8 g Kaliumpermanganat und 3,2 g Kalihydrat in 1 Liter Wasser vermischt sich selbst überlassen. Nach 12 bis 24 Stunden war die Lösung entfärbt; es wurde vom Mangansuperoxyd abfiltrirt, das unangegriffene Keton mit Aether extrahirt und die gebildete Propylbenzoësäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure aus der wässerigen Lösung mit Aether extrahirt, sodann in gleicher Weise wie die Cuminsäure sulfurirt. Die *m-Sulfopropylbenzoësäure*, $C_6H_3\equiv(-CH_2-CH_2-CH_{3[4]}, -SO_2OH_{[3]}, -COOH_{[1]})$, verhält sich wie die entsprechende Sulfocuminsäure. Die Lösung fluorescirt jedoch nicht. Die freie, in Alkohol und Wasser leicht, in Benzol unlösliche Säure ist fest, krystallisirt aber schlecht und schmilzt nicht scharf. Das *Baryumsalz*, $C_6H_3(CH_2-CH_2-CH_3, SO_2O, COO)Ba.H_2O$, krystallisirt in schönen, in Wasser schwer löslichen, platt gedrückten, langen Prismen oder spiefsförmigen Nadeln. *Sulfopropylbenzoyldichlorid*, $C_6H_3\equiv(-CH_2-CH_2-CH_{3[4]}, -SO_2Cl_{[3]}, -COCl_{[1]})$, bildet schöne, in Benzol und Petroläther leicht lösliche, mehrflächige, bei 42 bis 43° schmelzende Krystalle. *Sulfaminpropylbenzamid*, $C_6H_3\equiv(-CH_2-CH_2-CH_{3[4]}, -SO_2NH_{2[3]}, -CONH_{2[1]})$, krystallisirt in wohl ausgebildeten, rhombischen, bei 202 bis 203° schmelzenden Tafeln. *Sulfaminpropylbenzoësäure*, $C_6H_3\equiv(-CH_2-CH_2-CH_{3[4]}, -SO_2NH_{2[3]}, -COOH_{[1]})$, bildet in Wasser leicht lösliche, bei 212

[1]) JB. f. 1883, 1284 ff.

bis 213° schmelzende, schöne, lange Nadeln und ist identisch mit der von Remsen und Keiser [1]) durch Oxydation des p-Dipropylbenzolsulfamids erhaltenen *β-Sulfaminpropylbenzoësäure.* Hieraus geht hervor, dafs die Verschiedenheit der beiden durch Oxydation von β-Cumolsulfamid resp. p-Dipropylbenzolsulfamid erhaltenen Sulfaminpropylbenzoësäuren Remsen's darauf beruht, dafs die eine (Schmelzpunkt 244°) Isopropyl, die andere (Schmelzpunkt 212 bis 213°) normales Propyl enthält. Beide sind aus normalen Propylderivaten gebildet worden dadurch, dafs die in der Parastellung befindliche Seitenkette zu Carboxyl oxydirt wurde. Da nun die Umlagerung (zu Isopropyl) in dem einen Falle, aber nicht in dem anderen Falle eintritt, und zwar, obwohl in beiden Fällen die Oxydation ganz gleichmäfsig vor sich gegangen, so mufs daraus der Schlufs gezogen werden, dafs die Umlagerung wenigstens nicht ausschliefslich von der Gegenwart der Carboxylgruppe, auch nicht von dem Oxydationsprocesse selbst, sondern wesentlich von der Gruppe abhängt, welche zu Carboxyl oxydirt wird. Dafs die Umlagerung stattfindet, wenn Methyl und nicht wenn Propyl oxydirt wird, ist um so bemerkenswerther, als die Reaction jedenfalls in die Zusammensetzung des Moleküls mehr eingreifend sein mufs, wenn Propyl, als wenn Methyl oxydirt wird.

P. Griefs und C. Duisberg [2]) veröffentlichten eine Untersuchung über *Benzidinsulfo-* und *Benzidinsulfonsulfosäuren. Benzidinmonosulfosäure,* $(NH_2)C_6H_4{-}C_6H_3(NH_2)SO_3H$, entsteht beim Erhitzen von Benzidinsulfat mit ca. 6 Thln. monohydratischer Schwefelsäure auf 170° oder beim Behandeln einer Lösung von Benzidinsulfat in $1^1/_2$ bis 2 Thln. monohydratischer Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure bei 160 bis 170°, bis die Sulfurirung erfolgt ist. Am besten gelingt ihre Darstellung durch Erhitzen von saurem, schwefelsaurem Benzidin auf 170°. Das Sulfurirungsproduct wird in Alkali gelöst und die Benzidinmonosulfosäure behufs Trennung von den gleichzeitig mit gebildeten höher sulfurirten Sulfosäuren durch Essigsäure abgeschieden.

---

[1]) JB. f. 1883, 1284 ff. — [2]) Ber. 1889, 2459.

Sie krystallisirt in vierseitigen; in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlöslichen Blättchen, ist geschmacklos und zersetzt sich beim Erhitzen. *Benzidinmonosulfosäurechlorhydrat*, (HCl) . $NH_2C_6H_4-C_6H_3(NH_2)SO_3H$, entsteht beim Lösen der freien Säure in heifser Salzsäure und bildet grauweifse Warzen. *Benzidinmonosulfosaures Baryum*, $[NH_2C_6H_4-C_6H_3(NH_2)SO_3]_2Ba$. $5H_2O$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten, bildet in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche kleine Nadeln oder schmale Blättchen. Durch Natriumnitrat wird die Benzidinmonosulfosäure in eine in Wasser leicht lösliche *Tetraazoverbindung* übergeführt, im Gegensatze zu der Benzidindisulfosäure, welche eine in Wasser sehr schwer lösliche analoge Verbindung giebt. Läfst man diese Tetraazoverbindung auf Phenole (Naphtole) und deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer, auf Amine (Naphtylamine) oder deren Sulfosäuren in essigsaures Natron enthaltender Lösung einwirken, so erhält man gelbe, rothe bis blaurothe *Farbstoffe*, welche sich, soweit sie aus unsulfurirten Phenolen oder Aminen hergestellt sind, in Wasser sehr schwer löslich, soweit sie den Sulfosäuren dieser Producte entstammen, in Wasser sehr leicht löslich erweisen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und meist mehr blauroth als diejenigen aus Tetraazodiphenyl, aber nicht so blauroth als diejenigen aus Tetraazodiphenyldisulfosäure sind. Die schon früher [1]) dargestellte *Benzidin-m-disulfosäure*, $SO_3H(NH_2)C_6H_3-C_6H_3(NH_2)SO_3H$, entsteht am leichtesten durch Erhitzen von Benzidinsulfat (1 Thl.) mit Schwefelsäure (2 Thln.) auf 210°. Die aus ihrer Tetraazoverbindung darzustellenden Azofarbstoffe besitzen eine geringere Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser als diejenigen der Monosulfosäure; sie färben tiefer blau als diese. Hierbei sei noch bemerkt, dafs, während Benzidin von rauchender Schwefelsäure nur bei höherer Temperatur sulfurirt wird, die aus Tetraazodiphenyl und Naphtylaminen darstellbaren Azoverbindungen durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte schon Sulfosäuren bilden, wobei die Sulfogruppe dann auffallender

---

[1]) JB. f. 1881, 870 f.

Weise nicht in das meist leichter zu sulfurirende, zur Combination benutzte Amin, sondern in den Benzidinrest eintritt. *Benzidintrisulfosäure*, $SO_3H(NH_2)C_6H_3-C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2 . 2H_2O$, entsteht, gemischt mit Benzidintetrasulfosäure, beim Erhitzen von Benzidinsulfat mit viel monohydratischer Schwefelsäure auf 180 bis 190°, oder beim Behandeln einer Lösung von Benzidinsulfat in wenig monohydratischer Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure, bis eine Probe mit Wasser nur noch einen geringen Niederschlag von Benzidindisulfosäure liefert. Die Trennung der beiden Säuren geschieht vermittelst der Baryumsalze, von denen das benzidintrisulfosaure Baryum in Wasser leicht, das benzidintetrasulfosaure Baryum dagegen in diesem schwer löslich ist. Die Benzidintrisulfosäure bildet zarte, weifse, glänzende, an feuchter Luft nicht zerfliefsliche, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether fast unlösliche Blättchen, welche beim Erhitzen vollständige Zersetzung erleiden. *Benzidintrisulfosaures Baryum*, $[(SO_3)(NH_2)C_6H_3-C_6H_2(NH_2)(SO_3)_2]_2 3Ba . 12H_2O$, krystallisirt in kleinen, weifsen, undeutlichen, in der Regel warzenförmig vereinigten, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. *Benzidintetrasulfosäure*, $(SO_3H)_2(NH_2)C_6H_2-C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2 . 6H_2O$, bildet kleine, weifse, glänzende, an feuchter Luft nicht zerfliefsliche, in Wasser sehr leicht lösliche, beim Erhitzen völlige Zersetzung erleidende Nadeln. *Benzidintetrasulfosaures Baryum*, $(SO_3)_2(NH_2)C_6H_2-C_6H_2(NH_2)(SO_3)_2Ba_2 . 8B_2O$, krystallisirt in weifsen, selbst in heifsem Wasser schwer löslichen, in Alkohol unlöslichen Nadeln oder kleinen Prismen. *Benzidinsulfon*, $SO_2=(-NH_2C_6H_3-C_6H_3NH_2-)$, wird dargestellt durch Erhitzen von Benzidinsulfat mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt auf dem Wasserbade. Zur Reinigung wird das grauweifse Product mit Natronlauge gekocht, der unlösliche, sich abscheidende eigelbe Niederschlag mit Alkohol extrahirt, dann in heifser Salzsäure gelöst und die Base später mit Natronlauge wieder gefällt. Das hiernach rein erhaltene Benzidinsulfon stellt kleine, lebhaft gelbe, in Wasser äufserst schwer, in Alkohol, Aether, Benzol unlösliche, ganz geschmacklose, oberhalb 350° schmelzende Nädelchen vor. Es besitzt nur schwach

basische Eigenschaften, indem seine Salze schon durch Wasser wieder in freie Base und Säure zerlegt werden. Starke Kalilauge und concentrirte Salzsäure wirken auch bei höherer Temperatur nicht auf dasselbe ein. Durch rauchende Schwefelsäure wird es bei 130 bis 160° in Mono- und Disulfosäure übergeführt. *Salzsaures Benzidinsulfon*, $SO_2 = (-NH_2C_6H_3-C_6H_3NH_2-).2HCl$, krystallisirt in fast ganz weifsen, zarten Blättchen. *Schwefelsaures Benzidinsulfon*, $SO_2 = (-NH_2C_6H_3-C_6H_3NH_2-).H_2SO_4.1^1/_2H_2O$, bildet weifse, in der Regel etwas grau gefärbte Nadeln oder schmale, lange Blättchen. In der Natronschmelze wird das Benzidinsulfon nach der Gleichung: $C_{12}H_{10}N_2SO_2 + 2NaOH = C_{12}H_{11}N_2(ONa) + Na_2SO_3$ in *Monooxybenzidin* übergeführt, welches eine grauweifse Base bildet, die, in Wasser sehr schwer, in Natronlauge sehr leicht löslich, in Wasser schwer lösliche schwefelsaure und salzsaure Salze liefert. Durch Ueberführung in das in Wasser schwer lösliche, braune, amorphe *Tetraazodiphenylsulfon*, Reduction desselben mit Zinnchlorür und Salzsäure in die, kleine, gelbe Nädelchen bildende *Hydrazinverbindung* und Kochen derselben mit Kupfervitriol wird das Benzidinsulfon in *Diphenylensulfon* übergeführt, welches in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, lange, farblose, bei 228° schmelzende Nadeln zeigte und mit der von Stenhouse[1]) und Graebe[2]) erhaltenen Verbindung sich völlig identisch erwies. Die aus dem Benzidinsulfon darstellbaren Azofarbstoffe unterscheiden sich von denen des Benzidins und der Benzidinsulfosäuren durch ihre aufserordentlich blaue Nüance. Während Tetraazodiphenyl mit α-Naphtionsäure das unter dem Namen „*Congo*“ bekannte direct färbende Roth liefert, giebt das Tetraazodiphenylsulfon mit derselben Naphtylaminsulfosäure ein klares Violett, mit α_1-α_2-Naphtolsulfosäure (im Gegensatz zum Tetraazodiphenyl, welches mit derselben den unter dem Namen „*Azoorseillin*“ bekannten bordeauxroth färbenden Farbstoff liefert) ein stumpfes Blau. *Benzidinsulfonmonosulfosäure*, $SO_2 = (-NH_2C_6H_3-C_6H_2(NH_2)SO_3H-].2H_2O$, entsteht neben Benzidindi-, -tri- und

[1]) JB. f. 1870, 555 f. — [2]) JB. f. 1874, 409 f.

-tetrasulfosäure durch Erhitzen von Benzidinsulfon mit rauchender Schwefelsäure über 100°. Zur Trennung der Säuren wird das Sulfurirungsgemisch auf Eis gegossen, das Gemenge der sich nach einigem Stehen ausscheidenden Mono- und Disulfosäure abfiltrirt und aus dem Filtrat die Tri- und Tetrasulfosäure mittelst Kochsalz ausgesalzen. Das Gemisch von Mono- und Disulfosäure ist in Natronlauge zu lösen, mittelst Essigsäure die Monosulfosäure und danach durch Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure die Disulfosäure auszufällen. Die *Benzidinsulfonmonosulfosäure* bildet kleine, hellgelbe, in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Nädelchen. Ihr Geschmack ist anfangs bitter, später süfslich. Ihre Salze werden durch Essigsäure in Form einer gelben, grünlichen, gallertartigen Masse aus ihren verdünnten Lösungen ausgefällt. *Benzidinsulfonmonosulfosaures Calcium*, $\{SO_2=[-NH_2 C_6H_3-C_6H_2(NH_2, SO_3)-]\}_2Ca . 8^1/_2 H_2O$, krystallisirt in kleinen, gelben, häufig zu Klümpchen vereinigten, in heifsem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Nädelchen. *Benzidinsulfonmonosulfosaures Baryum*, $[SO_2=(-NH_2C_6H_3 -C_6H_2(NH_2, SO_3)-]_2Ba . 3^1/_2H_2O$, bildet kleine, goldgelbe, in Wasser schwer lösliche, zu Klümpchen vereinigte Nädelchen. Die *Tetrazoverbindung* der Benzidinsulfonmonosulfosäure ist ein in Wasser unlöslicher, rothbrauner Niederschlag, der mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren Farbstoffe liefert, welche schwieriger löslich und röther sind als die der Benzidinsulfondisulfosäure. *Benzidinsulfondisulfosäure*, $SO_2=[-(SO_3H, NH_2)C_6H_2 -C_6H_2(NH_2, SO_3H)-] . 1^1/_2 H_2O$, bildet kleine, hellgelbe, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer und in Salzsäure resp. Schwefelsäure fast nicht lösliche Nadeln oder Prismen. *Benzidinsulfondisulfosaures Calcium*, $\{SO_2=[-(SO_3, NH_2)C_6H_2-C_6H_2(NH_2, SO_3)-]\}Ca . 7 H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln oder in länglich rhombischen Blättchen, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. *Benzidinsulfondisulfosaures Baryum*, $\{SO_2=[-SO_3(NH_2)C_6H_2-C_6H_2(NH_2) SO_3-]\}Ba . 4^1/_2 H_2O$, bildet in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Nadeln oder sehr kleine Prismen oder auch Wärzchen. *Benzidinsulfondisulfosaures Natrium* krystallisirt in langen, dichten,

gelben, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Die *Tetraazoverbindung* der Benzidinsulfondisulfosäure ist ein hellgelb gefärbter, voluminöser Niederschlag, der nach längerem Stehen in eine pulverige, anscheinend anhydridische Form übergeht. Diese Tetraazoverbindung giebt mit Naphtolen und deren Sulfosäuren blaurothe bis violette *Farbstoffe*, mit Naphtylaminen und deren Sulfosäuren rothe bis blauviolette Farbkörper, mit alkylirten und phenylirten Naphtylaminen aufserordentlich werthvolle, rothviolette bis prachtvoll indigoblaue Azofarbstoffe, welche nicht nur Baumwolle direct ohne Beizen anfärben, sondern auch auf Wolle durch längeres Kochen unter Zusatz von Glaubersalz absolut walkechte Blau's geben, die unter dem Namen *Sulfonazurine* bekannt sind. — Ebenso wie das Benzidin giebt auch das o-Tolidin[1]) mit concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäuremonohydrat Tolidinmono- nebst -disulfosäure, mit rauchender Schwefelsäure Tolidinsulfon, Tolidinsulfonmono- und -disulfosäure. Die *Tolidinmonosulfosäure* ist in Wasser schwer löslich und bildet nur schwer krystallisirbare Salze. Ihre *Tetraazoverbindung* ist wie die der Benzidinmonosulfosäure in Wasser leicht löslich. Die *Tolidindisulfosäure* krystallisirt in zarten, weifsen, in heifsem Wasser leicht löslichen Nädelchen. Ihre Salze sind in Wasser nicht schwer löslich und krystallisiren daraus meist, und zwar das *Natriumsalz* in Würfeln, das *Calciumsalz* in silberglänzenden, glimmerartigen Blättchen, das *Baryumsalz* in Nadeln. Die *Tetraazoverbindung* der Tolidindisulfosäure ist, wie die der Benzidindisulfosäure, in Wasser unlöslich. Das *Tolidinsulfon* ist eine grünlichgelb gefärbte, amorphe Base, welche sich in den Eigenschaften ihrer Salze nur sehr wenig vom Benzidinsulfon unterscheidet.

R. Mauzelius[2]) stellte 1,5-*Monofluornaphtalinsulfosäure* dar durch Behandeln von α-Diazonaphtalinsulfosäure mit wässeriger Flufssäure von etwa 50 Proc. Fluorwasserstoffgehalt. Nach beendeter Reaction wurde mit Kaliumcarbonat behandelt, das so erhaltene Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid in das *Chlorid* der

---

[1]) JB. f. 1882, 604; f. 1884, 848. — [2]) Ber. 1889, 1844.

Monofluornaphtalinsulfosäure, $C_{10}H_6FlSO_2Cl$, übergeführt, welches mit Ligroïn dem Reductionsproducte entzogen wurde. Dasselbe bildet farblose, rhombische, bei 122 bis 123° schmelzende, in Ligroïn schwer, in Benzol, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Prismen. Das *Bromid*, $C_{10}H_6FlSO_2Br$, gleicht dem Chlorid sehr; es schmilzt bei 145°. Das *Amid*, $C_{10}H_6FlSO_2NH_2$, durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, bildet schwach gelbliche, glänzende, in Alkohol schwer lösliche, bei 196 bis 197° schmelzende Schuppen. Die *freie Säure* entsteht beim Erhitzen des Chlorids mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 140°; sie bildet kleine, glänzende Blätter und ist eine starke Säure, die jedoch nur wenig gut krystallisirbare Salze giebt. Ihr Silbersalz ist wasserfrei und kann ohne Zersetzung bis 180° erhitzt werden. Der *Methyläther* bildet fast farblose, bei 118° schmelzende Nadeln. Der *Aethyläther* krystallisirt in grofsen, bei 79° schmelzenden Prismen. Während die früher dargestellten Fluorderivate des Benzols unter den Halogenderivaten die niedrigsten Schmelzpunkte besitzen, zeigen eigenthümlicher Weise die hier dargestellten Fluorverbindungen mit Ausnahme des Amids den höchsten Schmelzpunkt, wie folgende Tabelle lehrt.

1,5-Naphtalinsulfosäure	Chlor	Brom	Jod	Fluor
Chlorid	95°	95°	114°	123°
Bromid	—	116	—	145
Amid	226	232	239	197
Aethyläther	46	51	—	79

Durch Destillation des Chlorids der Fluornaphtalinsulfosäure mit überhitztem Wasserdampf wird dasselbe in bei 216,5° siedendes *α-Monofluornaphtalin* übergeführt, welches ein farbloses, nach Naphtalin riechendes Oel vorstellt.

Derselbe[1]) stellte *1,5-Monojodnaphtalinsulfosäure* dar durch Behandeln von α-Diazonaphtalinsulfosäure mit wässeriger Jod-

[1]) Ber. 1889, 2820.

wasserstoffsäure von etwa 40 Proc. Jodwasserstoffgehalt. Die freie 1,5-*Jodnaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6JSO_3H.2H_2O$, durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser auf 150° erhalten, krystallisirt in fast farblosen, bei 129° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Tafeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6JSO_3K.H_2O$, bildet glänzende, in Wasser schwer lösliche Blätter. Das *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_6JSO_3H_4N$, gleicht dem Kaliumsalze. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6JSO_3Na.H_2O$, zeigt undeutliche, in Wasser schwer lösliche Nädelchen; das *Silbersalz*, $C_{10}H_6JSO_3Ag$, kleine, glänzende Blätter; das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ca.2H_2O$, glänzende, in Wasser schwer lösliche Schuppen; das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ba.H_2O$, kleine Schuppen; das *Magnesiumsalz* ferner kleine, schwer lösliche Nädelchen; das *Zinksalz*, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Zn.6H_2O$, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Schuppen; das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Cu.4H_2O$, undeutliche, grünlichweifse, schwer lösliche Nädelchen. Das *Bleisalz*, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Pb.4H_2O$, ist schwer löslich und verliert beim Stehen an der Luft 2 Mol. Wasser. Das *Mangansalz*, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Mn.4H_2O$, ist schwer löslich, undeutlich krystallinisch. Der *Methyläther*, $C_{10}H_6JSO_3CH_3$, krystallisirt in bei 59 bis 60° schmelzenden, in Chloroform und Aether leicht, in Alkohol schwer löslichen Prismen. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_6JSO_3C_2H_5$, bildet in Chloroform, Aether und Benzol leicht lösliche, bei 74° schmelzende, sechsseitige Tafeln. Der *normale Propyläther*, $C_{10}H_6JSO_3C_3H_7$, krystallisirt in farblosen, bei 67° schmelzenden Tafeln. Der *Isopropyläther*, $C_{10}H_6JSO_3CH(CH_3)_2$, zeigt lange, bei 90° schmelzende Prismen. Das *Chlorid*, $C_{10}H_6JSO_2Cl$, krystallisirt aus Chloroform in grofsen, dem entsprechenden Chlornaphtalinsulfosäurechlorid isomorphen, bei 114° schmelzenden, monoklinen, in Eisessig, Chloroform, Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslichen Prismen. Das *Bromid*, $C_{10}H_6JSO_2Br$, erscheint aus Benzol und Chloroform in kurzen, bei 153° schmelzenden Prismen. Das *Amid* bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, glänzende, bei 239° schmelzende Schuppen. — Zum Schlufs wird die bei der Fluornaphtalinsulfosäure aufgestellte Tabelle der Schmelzpunkte von Derivaten der 1,5-Halogennaphtalinsulfosäuren vervollständigt:

1,5-Naphtalinsulfosäure	Chlor	Brom	Jod	Fluor
Chlorid	95⁰	95⁰	114⁰	123⁰
Bromid	110	116	153	145
Amid	226	232	239	197
Methyläther	—	77	59	118
Aethyläther	46	51	74	79
Normaler Propyläther .	—	57	67	—
Isopropyläther	—	74	90	—
$C_{10}H_6$=(-Cl, -R)	107	115	—	32

L. Duparc und A. Le Royer[1]) untersuchten *α'-α'-naphtolsulfosaures Natrium* krystallographisch. Das Salz krystallisirt in schiefen, rhomboïdalen Prismen. Das Axenverhältnifs beträgt $a:b:c = 1,9194:1:4,1174$, und der Winkel $\beta = 96^0\ 24'$. Beobachtete Winkel: $(001):(101) = 59^0\ 50'$; $(001):(110) = 87^0\ 2'$; $(110):(\bar{1}10) = 55^0\ 21'$; $(101):(110) = 64^0\ 31'$; $(101):(10\bar{1}) = 49^0\ 55'$; $(10\bar{1}):(110) = 66^0\ 1'$.

W. Pfitzinger und C. Duisberg[2]) suchten die *Constitution* der *β-Naphtol-α-monosulfosäure* und der *β-Naphtol-A-disulfosäure* (R) festzustellen, indem Sie den von Claus und Volz[3]) mit den Dichlornaphtalinen geführten Beweis, dafs die Bayer'sche[4]) sogenannte *β-Naphtol-α-monosulfosäure* [F. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 18027 (1881)] in Wirklichkeit eine β-Naphtol-β-monosulfosäure sei, in der Weise controlirten, dafs sie die β-Naphtolmonosulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoclaven in die entsprechende β-Naphtylaminmonosulfosäure, diese in die Diazoverbindung und letztere mittelst Zinnchlorür in die Hydrazinsulfosäure umwandelten. Die Hydrazingruppe der Hydrazinsulfosäure wurde beim Kochen mit Kupfersulfat durch Wasserstoff ersetzt und die auf diese Weise gebildete Naphtalinmonosulfosäure mit Aetznatron geschmolzen, wobei reines, in glänzenden Blättchen krystallisirendes, bei 96⁰ schmelzendes α-Naphtol

[1]) Arch. ph. nat. [3] 21, 321. — [2]) Ber. 1889, 396. — [3]) JB. f. 1885, 1608. — [4]) JB. f. 1882, 1489.

erhalten wurde. Da bei diesem Verfahren die Möglichkeit einer Atomumlagerung ausgeschlossen, so ist hiermit bewiesen, dafs die sogenannte β-Naphtylamin-α-sulfosäure und ebenso die Bayer'sche β-Naphtolmonosulfosäure in der That eine α-Sulfosäure des β-Naphtylamins resp. β-Naphtols ist. Nach Untersuchungen von O. N. Witt[1]) ist die Bayer'sche β-Naphtol-α-monosulfosäure keine Orthoverbindung ($\beta_1 - \alpha_1$), die Annahme einer Metaverbindung erscheint ausgeschlossen, weil das aus ihr dargestellte Dioxynaphtalin keine sonst der Metaverbindung eigenthümliche Eigenschaften zeigt, daher bleiben als wahrscheinliche Constitution dieser Säure nur die beiden Möglichkeiten SO_2OH · OH oder OH SO_2OH übrig. In gleicher Weise wurde die Constitution der β-*Naphtoldisulfosäure* R[2]) festzustellen versucht, indem dieselbe in die β-Naphtylamindisulfosäure, diese in die Diazo- und Hydrazinverbindung und letztere in Naphtalindisulfosäure umgewandelt wurde, welche in der Aetznatronschmelze ein in harten, bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Dioxynaphtalin und eine Naphtolmonosulfosäure liefert, welche mit Diazobenzol den charakteristischen, der β-Naphtol-δ-monosulfosäure (Naphtolsulfosäure F)[3]) eigenen, krystallinischen Farbstoff, mit α-Diazonaphtalin einen blauvioletten, in kochendem Wasser kaum löslichen Niederschlag giebt. Hiernach ist die aus der β-Naphtylamindisulfosäure R hier erhaltene Naphtalindisulfosäure wahrscheinlich identisch mit der von Ebert und Merz[4]) beschriebenen α-Naphtalindisulfosäure, wonach der β-Naphtol- resp. β-Naphtylamin-A-disulfosäure (R) eine der beiden Constitutionsformeln SO_2OH OH SO_2OH oder SO_2OH OH SO_2OH zukommen wird.

---

[1]) JB. f. 1888, 2176. — [2]) JB. f. 1880, 931 f. — [3]) JB. f. 1887, 1891 ff. — [4]) JB. f. 1876, 669 ff.

F. Bender[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die aus *α-Naphtol* entstehenden *Sulfosäuren*. Er fand, dafs aus gewissen Sulfosäuren des α-Naphtols die Sulfogruppe mit grofser Leichtigkeit durch Kochen mit Säuren, z. B. Salzsäure, mäfsig verdünnte Schwefelsäure, wieder abgespalten werden kann. Diese Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt sehr leicht auch bei der Sulfurirung selbst, indem die überschüssig angewandte Schwefelsäure mit dem beim Sulfuriren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur entsulfurirend auf bereits entstandene Sulfosäuren einwirkt. Solcher Stellen im Naphtol-Molekül, aus denen die Sulfogruppe leicht austritt, giebt es zwei. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf derartige Naphtolsulfosäuren wird ebenfalls die Sulfogruppe eliminirt, in diesem Falle tritt dann nicht Wasserstoff, sondern die Nitrogruppe an ihre Stelle. Hierbei zeigte es sich, dafs eine glatte Nitrirung des α-Naphtols nur dann zu erfolgen scheint, wenn die Nitrogruppe andere Substituenten des Naphtolmoleküls verdrängt, während, wenn sie statt eines Wasserstoffatoms eintritt, starke Nebenreactionen auftreten. Ein solcher, eine glatte Nitrirung ermöglichender Substituent ist aufser der Sulfogruppe auch die Nitrosogruppe. Charakteristisch zur Unterscheidung der verschiedenen Naphtolsulfosäuren ist ferner ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen und salpetrige Säure. Einige dieser Säuren liefern nämlich keine Azofarbstoffe, welche Thatsache sich dadurch erklärt, dafs bei diesen Körpern gerade diejenigen Stellen im Naphtolmolekül, an welche die Diazogruppe treten kann, durch Sulfogruppen besetzt sind. Diese keine Azofarbstoffe liefernden Sulfosäuren geben auch keine Nitrosoderivate, und sie sind es auch, welche zwei leicht durch Wasserstoff oder die Nitrogruppe ersetzbare Sulfogruppen enthalten, woraus geschlossen wird, dafs die Diazo-, Nitro-, Nitroso- und Sulfogruppen alle in dieselben Stellen im Naphtolmolekül treten. Aus dem α-Naphtol sind bisher folgende Sulfosäuren erhalten worden: 1. Monosulfosäure von Schaeffer und Baum[2]); 2. sogenannte, auch aus Naphtionsäure dargestellte α-Naphtol-α-sulfosäure[3]) [D. R.-P.

[1]) Ber. 1889, 993. — [2]) JB. f. 1869, 485 ff., 488. — [3]) JB. f. 1880, 916 ff.

Nr. 26012 (1883) und D. R.-P. Nr. 46307 (1888)]; 3. Monosulfosäure von Liebmann [deutsche Patentanmeldung L. 4327 (1887)]; 4. Disulfosäure, aus welcher technisch Dinitronaphtol gewonnen wird [1]); 5. eine nitrosirbare und Azofarbstoffe liefernde Disulfosäure (D. R.-P. Nr. 5411, 12. März 1878; D. R.-P. Nr. 20716, 20. Januar 1882; D. R.-P. Nr. 32291, 27. Februar 1884); 6. Trisulfosäure der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* [2]) (D. R.-P. Nr. 10785, 28. December 1879). Die wichtigeren Eigenschaften dieser Säuren sind folgende: Die Monosulfosäuren (1) und (2) liefern Azofarbstoffe, gehen beim Nitriren in Dinitronaphtol über und geben schön krystallisirte Nitrosoverbindungen, welche beim Nitriren glatt Dinitronaphtol liefern. Die Liebmann'sche Säure (3) liefert Azo- und Diazofarbstoffe; beim Nitriren entsteht wenig Dinitronaphtolsulfosäure; die Nitrosoverbindung krystallisirt gut und erzeugt beim Nitriren Dinitronaphtolsulfosäure. Die Disulfosäure (4) giebt weder Azofarbstoffe, noch Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht glatt Dinitronaphtol. Die Disulfosäure (5) liefert Azofarbstoffe und Nitrosoverbindungen; beim Nitriren entsteht Dinitronaphtolsulfosäure; die Nitrosoverbindung ist gut nitrirbar. Die Trisulfosäure (6) geht weder in Azofarbstoffe noch Nitrosoverbindungen über; beim Nitriren entsteht glatt Dinitronaphtolsulfosäure. Aus den Eigenschaften der Disulfosäure (4) folgt, dafs sie als 2-4-Disulfosäure betrachtet werden mufs. Durch Entsulfurirung bilden sich aus ihr zwei Azofarbstoffe neben Nitrosoverbindungen liefernden Monosulfosäuren, welche mit den Monosulfosäuren 1 und 2 identisch sind. Die Nitrosoverbindung der Schäffer'schen Säure liefert beim Nitriren glatt [3]) Dinitronaphtol und giebt mit Eisenvitriol kein Grün, so wenig wie das α-Nitroso-α-naphtol. Demnach ist die Schäffer'sche Säure die 2-Monosulfosäure. Die Nitrosoverbindung der α-Naphtol-α-monosulfosäure verhält sich wie die vorige, giebt aber mit Eisenvitriol einen intensiv grünen Farbstoff [3]), die Säure ist demnach die 4-Monosulfosäure. Das Verhalten der verschiedenen Naphtolsulfosäuren gegenüber Salpeter-

[1]) Schultze, Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1883. — [2]) JB. f. 1881, 881 ff. — [3]) JB. f. 1885, 1610.

säure, salpetriger Säure und Diazoverbindungen eignet sich, wie zur Bestimmung ihrer Constitution, so auch dazu, um Sulfurirungsgemenge, wie sie gewöhnlich bei der Sulfurirung resultiren, ohne Trennung der Bestandtheile analytisch zu untersuchen. Zu dem Ende wird entweder ein solches Gemenge nach Ueberführung in die Kalksalze in schwach angesäuerter, verdünnter Lösung so lange mit Nitritlösung von bekanntem Gehalt versetzt, bis freie salpetrige Säure noch nach längerer Zeit nachweisbar ist, oder man titrirt die alkalische verdünnte Lösung mit Diazoxylollösung von bekanntem Gehalt, bis eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dann ausgesalzen und filtrirt, im Filtrat nach dem Versetzen mit Alkali keine Farbstoffreaction mit Diazoxylol mehr zeigt. Es wird so die Procentzahl erhalten, zu welcher α-Naphtol in nitrosirbare, resp. azofarbstoffgebende Sulfosäuren übergeführt worden ist. Die Säuren, welche durch Titration gefunden werden, können daher sein: die Monosulfosäure (1 und 2) und die Disulfosäure (5). Der Rest des Naphtols ist alsdann in die Disulfosäure (4) und in Trisulfosäure verwandelt. Um diese beiden Gruppen weiter zu zerlegen, mufs die Nitrirung zu Hülfe genommen werden. Um zu entscheiden, wie viel Disulfosäure (4) neben Trisulfosäure gebildet ist, nitrirt man das Filtrat des Xylidinfarbstoffes. Die Menge des erhaltenen Dinitronaphtols resp. dessen Sulfosäure gestattet dann einen Rückschlufs auf die Zusammensetzung des Gemisches. Um zu entscheiden, ob Monosulfosäuren (1 und 2) neben Disulfosäure (5) vorhanden sind, isolirt man die Calcium- oder Baryumsalze der Nitrosoderivate, nitrirt diese und erhält dann eventuell Dinitronaphtol neben dessen Sulfosäure. Berücksichtigt man endlich Differenzen in der Ausbeute an Dinitronaphtol resp. dessen Sulfosäure, welche man erhält, wenn man einerseits das ganze Sulfosäuregemisch nitrirt (eventuell nach vorheriger Behandlung mit Nitrit) und andererseits erst die Azofarbstoff gebenden Säuren mit Diazoxylol wegschafft und dann die Filtrate vom Azofarbstoff nitrirt, so läfst sich hieraus gleichfalls ein Rückschlufs auf die Mengen ziehen, in welchen die Monosulfosäuren (1 und 2) und die Disulfosäure (5) vorhanden sind. Das Resultat zahlreicher Unter-

suchungen ist Folgendes: 1. Die Monosulfosäuren (1 und 2) verschwinden sehr rasch bei höherer Sulfurirung. Schon die Schäffer'sche Methode ergiebt neben diesen Sulfosäuren die Disulfosäure (4). 2. Bei Anwendung von viel starker (speciell rauchender) Schwefelsäure erfolgt die Sulfurirung bei steigender Temperatur nach dem Schema: Monosulfosäure (1) (2)-Disulfosäure (4)-Trisulfosäure-Disulfosäure (5). Bei Anwendung von wenig gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht dagegen nur wenig Trisulfosäure, vielmehr lagert sich die Disulfosäure (4) in die isomere Säure (5) um: Monosulfosäure (1) (2)-Disulfosäure (4)-Disulfosäure (5). Bei Anwendung eines mäfsigen Ueberschusses von Schwefelsäure erfolgt die Sulfurirung nach beiden Schematen zugleich. Bei starkem Erhitzen liefert in beiden Fällen die schliefslich entstandene Disulfosäure (5) unter Zersetzungserscheinungen und Entwickelung von schwefeliger Säure die Monosulfosäure (3).

R. Nietzki und J. Zübelen [1]) veröffentlichten einige Untersuchungsresultate über die *β-Naphtol-α-sulfosäure* [2]), welche sonst auch als *Croceïnsulfosäure* bezeichnet wird. Durch Ueberführung der β-Naphtylamin-α-sulfosäure, deren Umwandlung in β-Naphtol-α-sulfosäure leicht gelingt, mittelst der Diazoverbindung in α-Naphtol wurde die α-Stellung der Sulfogruppe in der β-Naphtol-α-sulfosäure zweifellos bewiesen. Bei der Oxydation der Croceïnsäure konnte keine Phtalsäure erhalten werden, während Noelting [3]) dabei Sulfophtalsäure nachgewiesen haben will. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht die Croceïnsäure in ein Nitroproduct über, welches als *Croceïngelb* bekannt, sich als eine *Dinitronaphtolsulfosäure*, $C_{10}H_4(OH)(NO_2)_2SO_3H$, erwies. Dieselbe bildet ein schönes, in goldgelben Blättchen krystallisirendes *Kaliumsalz*, $C_{10}H_4OK(SO_3K)(NO_2)_2$, welches durch verdünnte Säuren in das in langen, gelben Nadeln krystallisirende *Monokaliumsalz*, übergeführt wird. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird die Dinitronaphtolsulfosäure leicht reducirt und in das

---

[1]) Ber. 1889, 453. — [2]) JB. f. 1888, 2176 f., 2884. — [3]) Privatmittheilung an Nietzki.

farblose Nadeln bildende *Monochlorhydrat der Diamidonaphtolsulfosäure*, $C_{10}H_4(NH_2)_2OH(SO_3H).HCl$, übergeführt. Die Diamidonaphtolsulfosäure wird durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere *Imid*verbindung, $C_{10}H_8SN_2O_4$, umgewandelt, welche in braunen, grün schillernden Nadeln krystallisirt. Durch Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit wird die Diamidonaphtolsulfosäure in eine *Diazoverbindung* von der Formel $(OH)C_{10}H_4(NH_2)=(\overline{-SO_3, -N-N})$ übergeführt, welche sich in Form von schwer löslichen, grünen Nadeln abscheidet.

K. König[1]) stellte *Oxynaphtoësulfosäuren* und Derivate derselben dar. *α-Oxynaphtoëmonosulfosäure*, $C_{10}H_5(OH, COOH, SO_3H)$, wurde durch Eintragen von α-Oxynaphtoësäure (1 Thl.) in ein Gemisch von 20procentiger rauchender Schwefelsäure (2 Thle.) und concentrirter Schwefelsäure (3 Thle.), sowie Erwärmen der Lösung auf circa 60° als grauweifse Masse erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Die Säure krystallisirt in kleinen, schimmernden Nadeln, welche 5 Mol. Krystallwasser enthalten, sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die alkalischen Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_5(OH, COOH)SO_3Na$, durch Versetzen der warmen Lösung der Säure mit gesättigter Kochsalzlösung erhalten, krystallisirt in seideglänzenden, dünnen, biegsamen Nadeln. Das *saure Baryumsalz*, $[C_{10}H_5(OH, COOH)SO_3]_2Ba$, durch Fällen der Säure mit Chlorbaryum erhalten, ist ein flockiger, mikrokrystallinischer, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter löslicher Niederschlag. Die neutralen Salze entstehen beim Behandeln der Sulfosäure mit Carbonaten. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_{10}H_5(OH, COOBaSO_3)$, krystallisirt in feinen, büschelartig gruppirten, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Ein *basisches Natriumsalz*, $C_{10}H_5(ONa, COONa, SO_3Na)$, entsteht beim Erwärmen der Säure mit Natronlauge im Ueberschufs, es bildet lange, glasartige, an der Luft schnell verwitternde Nadeln.

---

[1]) Ber. 1889, 787.

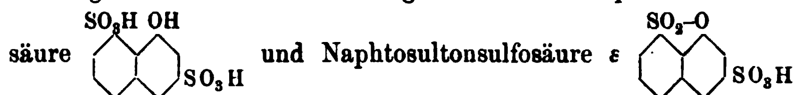
α-Oxynaphtoëdisulfosäure, $C_{10}H_4(OH)(COOH)(SO_3H)_2$, entsteht beim Behandeln von α-Oxynaphtoësäure (1 Thl.) mit rauchender Schwefelsäure (4 Thln.); es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, prachtvoll weifse, sternförmig gruppirte Nadeln, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Die alkalischen Lösungen der Säure fluoresciren stark blaugrün. Ihr *saures Kaliumsalz*, $C_{10}H_4(OH)(COOH)(SO_3K)_2$, durch Versetzen der warmen Lösung der Säure mit gesättigter Chlorkaliumlösung dargestellt, bildet in heifsem Wasser leicht lösliche, mikrokrystallinische Flocken. Das *neutrale Baryumsalz*, $[C_{10}H_4(OH)(COO)(SO_3)_2]_2Ba_3$, durch Neutralisiren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt, krystallisirt in zu Warzen gruppirten, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

A. Bernthsen [1]) untersuchte *α-Naphtylamin-* und *α-Naphtol-ε-disulfosäure*. Die *α-Naphtylamin-ε-disulfosäure* entsteht (nach D. R.-P. Nr. 45 776 der Actiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation zu Berlin vom 16. März 1888) durch Ueberführung von Naphtalin mittelst Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure in eine rohe Naphtalindisulfosäure, welche bei der Nitrirung in zwei isomere Nitro- und diese durch Reduction in zwei Amidonaphtalindisulfosäuren übergeführt wird. Dieselben werden in Form ihrer neutralen Natriumsalze getrennt. Das zuerst auskrystallisirende, schwerer lösliche Salz ist das Natriumsalz der α-Naphtylamin-δ-disulfosäure des D. R.-P. Nr. 40 571 der Schöllkopf Aniline and Chemical Company. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von Salzsäure das saure Natriumsalz der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure abgeschieden. Nach einem Patente von Ewer und Pick (D. R.-P. Nr. 45 229 vom 15. September 1888) wird ferner die *Naphtalin-α-β-disulfosäure* von Armstrong und Wynne [2]) durch Nitrirung und Amidirung in eine Säure übergeführt, welche mit der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure identisch sich erwiesen hat. Nach einem Patente endlich der Badischen Anilin- und Sodafabrik vom 9. April 1889 wird zur Darstellung der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure das Naphtalin entweder bei 90 bis 110° mit Schwefelsäuremonohydrat in Disulfosäure umge-

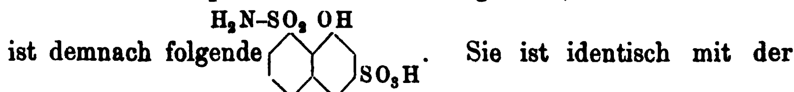
[1]) Ber. 1889, 3327. — [2]) JB. f. 1886, 1577.

wandelt, oder es wird zunächst mit concentrirter Schwefelsäure bei 90° und dann mit stark rauchender Schwefelsäure bei 100 bis 120° sulfurirt, die so entstandene Disulfosäure nitrirt und diese reducirt, wodurch die *α*-Naphtylamin-*ε*-disulfosäure sofort im Zustand grofser Reinheit erhalten wird. Das *saure α-naphtylamin-ε-disulfosaure Natrium*, $C_{10}H_5(NH_2, SO_3Na, SO_3H) . 2 H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln oder dünnen Prismen; aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Chlornatrium oder Chlorkalium abgeschieden. Das *neutrale Natriumsalz*, $C_{10}H_5[NH_2, (SO_3Na)_2] . 6 H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, lange Nadeln oder dünne Prismen, durch überschüssige Natronlauge, wie durch Salzsäure wird es aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt. Das *neutrale Baryumsalz* krystallisirt entweder mit 3 Mol. Krystallwasser in hellgelblich gefärbten, meist zu Warzen vereinigten Nadeln, oder mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich sind. Das *saure Baryumsalz*, $C_{10}H_5(NH_2, SO_3H, SO_3ba) . 2^1/_2 H_2O$, bildet in Wasser wenig lösliche, weifse, mikroskopische Nädelchen von oft garbenähnlicher Gruppirung. Die freie *α-Naphtylamin-ε-disulfosäure* bildet farblose, fettglänzende und sich fettig anfühlende Schüppchen mit 3 Mol. Krystallwasser, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich sind. Mit Stickstofftrioxyd wird sie in die zugehörige *Diazosäure* übergeführt, welche in Wasser leicht löslich ist. Aus dem Natriumsalz entsteht dagegen durch Einwirkung von Natriumnitrit eine schwer lösliche Diazoverbindung in hübschen, weifsen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, welche offenbar ein *Natriumsalz* ist. Diese Diazoverbindung wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Behandeln der sauren Flüssigkeit mit Kalk und Umwandlung des so erhaltenen Kalksalzes mit Soda in *α-naphtol-ε-disulfosaures Natrium*, $C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 . 6 H_2O$, übergeführt, welches lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen bildet. Kochsalz scheidet es aus seiner wässerigen Lösung ab, und Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tiefblau. Mit Diazoverbindungen liefert es Farbstoffe, welche sich durch Krystallisationsfähigkeit und Reinheit des

Tones auszeichnen. Die Combination mit Anilin färbt orangegelb, mit Xylidin ponceaufarben, mit α-Naphtylamin roth, mit Benzidin violett. Wird die Diazoverbindung der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure aber mit Schwefelsäure gekocht, bis kein Stickstoff sich mehr entwickelt, dann nicht mit Kalk behandelt, sondern direct abgekühlt, so scheidet sich eine Verbindung in langen, feinen, farblosen Nadeln ab, welche das innere Anhydrid des sauren, naphtoldisulfosauren Natriums darstellt, das *naphtosultonsulfosaure Natrium*, $C_{10}H_5 \equiv (-O, -SO_2, -SO_3Na) . 3 H_2O$. Die betreffende Säure ist identisch mit einer von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Zeta-Naphtoldisulfosäure bezeichneten und mit der von Ewer und Pick (P. E. 2318 vom 28. Januar 1889) beschriebenen *β-Naphtol-α-β-disulfosäure.* Diese *Naphtosultonsulfosäure* ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser etwas leichter löslich, die einprocentige wässerige Lösung wird durch Kochsalz gefällt; Eisenchlorid erzeugt keine Färbung; concentrirte Salpetersäure wirkt auf dieselbe nicht ein. Das *Baryumsalz* krystallisirt in langen, farblosen, seideglänzenden, bei 241° schmelzenden Nadeln. Durch fixes Alkali oder Alkalicarbonat geht sie schon in der Kälte in die *Naphtol-ε-disulfosäure* über. Die beiden Verbindungen sind wahrscheinlich folgendermafsen: Naphtol-ε-disulfosäure



constituirt. Durch Behandeln mit Ammoniak wird die Naphtosultonsulfosäure in *Naphtolsulfamidsulfosäure* übergeführt. Dieselbe bildet in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, derbe Nadeln oder lange, zarte Prismen. Durch Kochen mit Wasser wird sie in ε-Naphtoldisulfosäure übergeführt, ihre Constitution ist demnach folgende



. Sie ist identisch mit der *ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure* der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Das *Natriumammoniumsalz*, $C_{10}H_8NS_2O_6Na . NH_3 . H_2O$, welches aus der Lösung des naphtosultonsulfosauren Natriums in concentrirtem Ammoniak durch Zusatz von Alkohol und Aether ab-

geschieden wird, bildet kleine, compacte, in Wasser sehr leicht lösliche Kryställchen. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_8NS_2O_6Na.H_2O$, entsteht beim Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Natriumammoniumsalzes in schönen, in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_8NS_2O_6)_2Ba.5H_2O$, bildet in kaltem Wasser wenig lösliche Kryställchen.

A. G. Green[1]) berichtete über die isomeren *Sulfosäuren* des *β-Naphtylamins*, speciell über die *Producte der Sulfurirung* des *β-Naphtylamins bei 100 bis 105°*. β-Naphtylamin wurde mit dem 3- bis 3½ fachen seines Gewichtes gewöhnlicher Schwefelsäure fünf bis sechs Stunden lang auf 100 bis 105° erhitzt, die Schmelze in Wasser gegossen und das Gemisch der gebildeten isomeren Säuren durch ihre Natriumsalze getrennt; das Gemisch der Natriumsalze sodann eine Stunde lang mit 6 bis 7 Thln. 90 procentigen Alkohols gekocht. Der unlösliche Rückstand besteht aus dem reinen Natriumsalz der *α-Säure*. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die niedergeschlagenen Sulfosäuren wurden mit Baryumhydrat neutralisirt und später auskrystallisirt. Hierbei schied sich ein wenig lösliches Baryumsalz aus, während die Mutterlauge das leicht lösliche Baryumsalz der *γ-Säure* enthielt, welche aus diesem mittelst Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde. Das wenig lösliche Baryumsalz konnte durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden, es erwies sich als ein Gemisch von etwa gleichen Theilen *β-* und *δ-Säure*, welche sich durch wiederholte fractionirte Umkrystallisationen trennen liefsen. Die eine, löslichere Säure wurde durch Aussehen, Eigenschaften, ihre Natrium- und Ammoniumsalze als identisch mit der *δ-Säure* erkannt, welche sonst durch Sulfuriren bei 170° erhalten wird. Diese δ-Säure läfst sich auch aus dem Natriumsalz gewinnen, welches beim Abkühlen der heifsen, alkoholischen Lösung der gemischten Natriumsalze auskrystallisirt. Um alle diese isomeren Säuren in wohl krystallisirter Form zu erhalten, erwies sich die Fällung mit Essigsäure aus ammoniakalischer Lösung als ein vorzüglicher Weg. So wurde

---

[1]) Ber. 1889, 721; Chem. Soc. J. 55, 33.

die α-Säure in breiten Tafeln, die γ-Säure in schmalen Platten, die δ-Säure in sehr feinen, voluminösen Nadeln, die β-Säure in prismatischen Nadeln krystallisirt erhalten. Ist die β-Säure mit δ-Säure verunreinigt, so krystallisirt sie, wie sie meistens beschrieben wird, in seidigen Platten. Das Natriumsalz der β-Säure erscheint in flachen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser, das Natriumsalz der δ-Säure in Platten. Die Ammoniumsalze der vier Säuren sind sehr charakteristisch. Das Ammoniumsalz der α-Säure bildet leicht lösliche, breite, derbe Prismen; das der γ-Säure aufserordentlich lösliche Tafeln; das δ-Salz besteht aus mäfsig löslichen Platten, während das von allen am wenigsten lösliche β-Salz in schönen, breiten, dünnen Platten auskrystallisirt, welche oft 1 bis 2 Zoll lang werden und violette Fluorescenz besitzen. Das Ammoniumsalz der β-Säure läfst sich sehr gut zum Nachweis der β-Säure und zur Trennung von der δ-Säure benutzen. — Um zu untersuchen, ob das *β-Naphtol*, entsprechend dem Verhalten des β-Naphtylamins, durch Sulfuriren bei niedriger Temperatur ein Gemisch von zwei α-Sulfosäuren (α- und γ-) und bei höherer Temperatur zwei β-Sulfosäuren (β- und δ-) ergeben würde, wurde β-Naphtol nach der Armstrong'schen [1]) Methode sulfurirt. 100 g β-Naphtol brachte Er mit 70 g 100 procentiger Schwefelsäure zwei bis drei Stunden lang bei 100 bis 105° zusammen, löste die zu einer harten Masse erstarrte Schmelze in Wasser, neutralisirte mit Natriumcarbonat und fällte das Natriumsalz durch Chlornatrium. Oder die heifse Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, worauf beim Abkühlen das schwer lösliche Salz auskrystallisirte. Da die Trennung der β-Naphtolsulfosäuren sehr schwierig ist, während die der β-Naphtylaminsulfosäuren verhältnifsmäfsig leicht von statten geht, so wurde die *β-Naphtolsulfosäure* durch Erhitzen mit Ammoniakwasser unter Druck auf 250 bis 280° in β-Naphtylaminsulfosäure übergeführt. Das Product wurde mit Schwefelsäure niedergeschlagen und aus demselben reine β- und δ-Säure abgeschieden, welche die sämmtlichen oben beschriebenen Eigenschaften besafsen. Es ist hierdurch bewiesen,

[1]) JB. f. 1882, 429 ff.

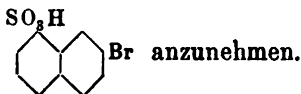
dafs die nach der Armstrong'schen Methode (l. c.) erhaltene *β-Naphtolsulfosäure* ein Gemisch von *β-* und *δ-Säure* ist.

S. Forsling[1]) stellte die Constitution der *β-Naphtylamin-α-sulfosäure* (S. 1923) folgendermafsen fest. Durch Diazotiren der β-Naphtylamin-α-sulfosäure, sowie Behandeln der Diazosäure mit Kupferbromür und concentrirter Bromwasserstoffsäure wurde die entsprechende Bromnaphtalinsulfosäure erhalten, welche in ein Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 75° übergeführt wurde, welches schon von Meldola[2]), sowie von Darmstädter und Wichelhaus[3]) erhalten wurde, und welches nach Meldola die Constitution oder besitzt. Aus der β-Naphtylamin-α-sulfosäure hatte Forsling früher[4]) ein Dichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 62° erhalten, welches entweder die beiden Chloratome in demselben Benzolkern hat, oder nach Erdmann[5]) die Constitution β_1-α_1 besitzt. Da nun das Dichlornaphtalin und das Dibromnaphtalin die beiden Chlor- resp. Bromatome in derselben Stellung im Naphtalinkern enthalten müssen, folgt, dafs die β-Naphtylamin-α-sulfosäure, das *Dichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 62°) und das *Dibromnaphtalin* (Schmelzpunkt 75°) der Constitution entsprechen.

Derselbe[6]) stellte zwei neue *β-Monobromnaphtalinsulfosäuren* und Derivate derselben dar. *β_1-β_3-Monobromnaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6BrSO_3H$, wurde erhalten durch Diazotirung der Brönner'schen[7]) β-Naphtylaminsulfosäure, sowie Behandeln der Diazosäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Kupferbromür. Die Säure ist in Wasser äufserst leicht löslich, während ihre Salze darin schwer löslich sind. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6BrSO_3K . {}^1/_2 H_2O$, bildet ein mikrokrystallinisches Pulver. Das *Amononiumsalz*, $C_{10}H_6BrSO_3NH_4$, ist wasserfrei, das *Baryumsalz* zeigt ein mikro-

1) Ber. 1889, 619. — 2) JB. f. 1885, 755. — 3) JB. f. 1869, 475 f. — 4) JB. f. 1887, 1897 f.; f. 1888, 2181. — 5) JB. f. 1887, 1898; f. 1888, 2178. — 6) Ber. 1889, 1400. — 7) JB. f. 1883, 1797; f. 1887, 1897.

krystallinisches Pulver, das *Silbersalz* krystallisirt in feinen, weifsen, seideglänzenden Nädelchen. Das *Bromid* dieser β_1-β_3-*Monobromnaphtalinsulfosäure*, durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Phosphorpentabromid erhalten, krystallisirt in schwach gelben, festen Aggregaten von kleinen Nadeln, aus einer Mischung von Aether und Chloroform in bei 118° schmelzenden Prismen, welche in Benzol und Chloroform leicht, in Ligroïn und Aether schwer löslich sind. Das *Amid* der in Rede stehenden Säure, durch Kochen des Bromids mit einer Mischung von Alkohol und Ammoniak erhalten, krystallisirt in langen, feinen, bei 207° schmelzenden Nadeln. β_1-β_3-*Dibromnaphtalin*, durch Behandeln des Bromids mit Phosphorpentabromid dargestellt, bildet in Alkohol schwer, in Aether, Chloroform, Ligroïn leicht lösliche, bei 158° schmelzende, vierseitige, farblose Tafeln. Das entsprechende *Dichlornaphtalin* ist ε-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 136°. β_1-α_4-*Monobromnaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6BrSO_3H$, wurde in analoger Weise aus der Dahl'schen [1]) β-Naphtylamin-α-sulfosäure I dargestellt. Ihr *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6BrSO_3K . H_2O$, ist dem Kaliumsalz der β_1-β_2-Bromnaphtalinsulfosäure ähnlich. Das *Bromid* der β_1-α_4-*Monobromnaphtalinsulfosäure* krystallisirt in festen Aggregaten, aus Chloroform in breiten, bei 151° schmelzenden, in Benzol und Chloroform leicht, in Aether und Ligroïn schwer löslichen Nadeln. Das daraus dargestellte *Dibromnaphtalin* bildet in Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leicht lösliche, bei 75° schmelzende, weifse Nädelchen. Es ist früher von Meldola [2]), sowie von Darmstädter und Wichelhaus [3]) erhalten. Bei der Oxydation desselben hat Meldola eine Monobromphtalsäure erhalten, welche Er als ein 1, 2, 3 Derivat ansieht. Das entsprechende Dichlornaphtalin ist ε-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 62°, welches nach Erdmann [4]) ein β_1-α_4-Derivat ist. Danach ist für die Monobromnaphtalinsulfosäure die Constitution



anzunehmen.

---

[1]) JB. f. 1884, 1875; f. 1887, 1897. — [2]) JB. f. 1885, 755. — [3]) JB. f. 1869, 475. — [4]) JB. f. 1887, 1898; f. 1888, 2178.

R. Nietzki und J. Zübelen[1]) berichteten über die *Nitrirung der Naphtionsäure.* Naphtionsaures Natrium wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid acetylirt, das Acetylirungsproduct mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure angerieben und mittelst der berechneten, mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischten Menge Salpetersäure nitrirt. Das entstandene Nitroproduct war eine *Acetylamidonitrosulfosäure*, welche ein in gelben Nadeln krystallisirendes, beständiges Ammoniaksalz von der Formel $C_{10}H_5NO_2(SO_3NH_4)NHC_2H_3O$ bildet. Durch Kochen mit verdünnter Alkalilauge wird ihre Acetylgruppe abgespalten und eine *Mononitronaphtylaminsulfosäure*, $C_{10}H_5NH_2(NO_2)SO_3H$, erhalten, welche mit Alkalien roth gefärbte, schön krystallisirende Salze bildet. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht sie glatt in eine Diazoverbindung über, welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen condensiren läfst. Durch Reduction entsteht daraus eine *Naphtylendiaminsulfosäure*, welche sich mit Salzsäure zu einem in farblosen Nadeln krystallisirenden Monochlorhydrat vereinigt. Die Nitronaphtylaminsulfosäure spaltet die Sulfogruppe mit aufserordentlicher Leichtigkeit ab und giebt dabei ein in rothen, bei 119° schmelzenden Blättchen krystallisirendes *Mononitronaphtylamin*, welches alle Eigenschaften des von Beilstein und Kuhlberg[2]) dargestellten $\alpha\alpha$-Nitronaphtylamins zeigt. Hiernach ist die Constitution der *Mononitronaphtionsäure* die folgende: [Formelbild: NH_2 oben; NO_2, SO_3H unten]; die Nitrogruppe ist danach nicht, wie zu erwarten war, in die β-Stellung, sondern in die zweite α-Stelle des anderen Kernes getreten.

Ad. Claus[3]) veröffentlichte Untersuchungen über *Bromchinolinsulfosäuren.* Nach Ihm können zur Darstellung von gebromten Chinolinsulfosäuren wesentlich vier Methoden dienen, nämlich 1. die Synthese aus Bromamidobenzolsulfosäuren, welche nur zu solchen Bromsulfosäuren führt, in denen Brom und Sulfogruppe

---

[1]) Ber. 1889, 451. — [2]) JB. f. 1873, 386 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 40, 444.

beide benzolseitig im Chinolin gebunden sind. Auf diese Weise ist bis jetzt nur die o-Bromchinolin-ana-sulfosäure von Lellmann[1]) dargestellt. 2. Bei der Bromirung der einfachen Chinolinsulfosäuren, kann, wie Claus und Küttner[2]) früher gezeigt haben, von den Sulfosäureestern ausgegangen werden, da bei der Bromirung der freien Sulfosäuren oder ihrer Salze in wässeriger Lösung die Sulfogruppe durch Brom eliminirt wird. Ob die Bromirung bei der Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf die Lösung des Kaliumsalzes vielleicht gelingt, darüber sind Versuche im Gange. 3. Der Ersatz von anderen Substituenten (wie Hydroxyl, Amid etc.) in anderweitig substituirten Chinolinsulfosäuren gelingt durch Brom, auf welche Weise bis jetzt nur die o-Bromchinolin-ana-sulfosäure aus der o-Oxychinolin-ana-sulfosäure von Claus und Posselt[3]) dargestellt ist. 4. Bei der Sulfonirung der Bromchinoline gilt, soweit sich dieselbe auf diejenigen Bromchinoline bezieht, welche das Bromatom am Benzolkern enthalten, als Regel, dafs ziemlich unabhängig von der bei der Reaction herrschenden Temperatur die Sulfogruppe vorwiegend an eine bestimmte (Ortho-, resp. Ana-)Stelle der Benzolseite tritt, während nur in untergeordneter Menge noch andere Sulfosäuren entstehen. Für die nähere Untersuchung dieser Säuren, namentlich für die Bestimmung der von den Sulfogruppen in den verschiedenen Säuren eingenommenen Stellungen, ist die von Lellmann[4]) zuerst für die o-Bromchinolin-ana-sulfosäure aufgefundene Reduction durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von besonderer Wichtigkeit. Es wird nämlich nicht nur das orthoständige Bromatom in solchen Bromsulfosäuren bei dieser Reduction leicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern diese letztere gilt für die meisten, vielleicht für alle (?) Bromchinolinsulfosäuren. In allen Fällen wenigstens, wo die Sulfogruppe an der Benzolseite des Chinolins sich gebunden befindet, entstehen auf diesem Wege entbromte Hydrochinolinsulfosäuren. Die allgemeinen äufseren Eigenschaften dieser verschiedenen Hydrochinolinsulfosäuren, deren nähere Unter-

[1]) JB. f. 1887, 1005. — [2]) JB. f. 1886, 1593 f. — [3]) JB. f. 1888, 2189 ff. — [4]) JB. f. 1887, 1005 f.

suchung noch nicht beendet ist, sind folgende: Die *Hydrochinolin-ana-sulfosäure* krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln oder monoklinen Blättchen, welche bei 318° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Die *Hydrochinolin-o-sulfosäure* krystallisirt in zugespitzten Nadeln, welche sich bei 243° zersetzen. Die *Hydrochinolin-p-sulfosäure* bildet sehr charakteristische, glasglänzende, abgestumpfte Prismen des monosymmetrischen Systems, deren Zersetzungspunkt bei 277° liegt.

Ad. Claus und W. Schmeifser[1]) stellten *Sulfosäuren* des *γ-Monobromchinolins* dar. Beim Erhitzen von γ-Bromchinolin mit englischer Schwefelsäure auf 250 bis 300° entsteht stets nur ein Product, nämlich die *γ-Monobromchinolin-ana-sulfosäure*. Wird die Sulfonirung mit rauchender Schwefelsäure (mit 30 bis 40 Proc. SO_3-Gehalt) bei Wasserbadtemperatur vorgenommen, so erhält man, wenn man längere Zeit (fünf bis sechs Stunden lang) erhitzt, ebenfalls nur die γ-Bromchinolin-ana-sulfosäure. Bei kürzerem Erhitzen (etwa eine Stunde lang) dagegen werden zwei Säuren erhalten, welche sich durch ihre Krystallform deutlich unterscheiden lassen. Die eine Säure krystallisirt in Blättchen, die andere in Nadeln. Ihre Trennung gelingt leicht durch Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol, worin die Nadeln sich leicht lösen, die Blättchen aber sehr schwer löslich sind. Bei der Reduction lieferte die in Nadeln krystallisirende Säure Hydrochinolin-ana-sulfosäure und war dadurch als γ-Bromchinolin-ana-sulfosäure erkannt. Die in Blättchen krystallisirende Säure führte zu einer weder mit der Hydrochinolin-p-, noch mit der -o-Sulfosäure übereinstimmenden Säure (vielleicht der sonst noch nicht dargestellten Hydrochinolin-m-sulfosäure), deren Natur noch nicht sicher festgestellt werden konnte. Diese in Blättchen krystallisirende Säure wird daher vorläufig als γ-Bromchinolin-m-sulfosäure beschrieben. Dieselbe, *γ-Monobromchinolin-m-sulfosäure*, $C_9H_5BrN-SO_3H$, ist in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich und krystallisirt aus Wasser (am besten aus schwefelsäurehaltigem) in farblosen, wasserfreien, rhombischen Tafeln, welche keinen Schmelzpunkt haben, son-

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 447.

dern, ohne Veränderung zu erleiden, auf 300° erhitzt werden können. Erst bei noch höherer Temperatur erleidet die Säure Zersetzung. Ihr *Natriumsalz* krystallisirt in langen, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Das *Kaliumsalz*, $C_9H_5BrNSO_3K.H_2O$, bildet leicht lösliche, seideglänzende, lange Nadeln; das *Calciumsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca.4H_2O$, blumenkohlartige, aus weifsen Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche Aggregate; das *Baryumsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ba.H_2O$, kleine, weifse, zu einem Filz sich zusammenpressende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nädelchen. Das *Kupfersalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Cu.H_2O$, ist in heifsem Wasser schwer löslich und fällt beim Erkalten als grünes, glitzerndes Krystallpulver aus. Das *Silbersalz*, $C_9H_5BrNSO_3Ag$, krystallisirt in ziemlich beständigen, zu Büscheln vereinigten, feinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Der *γ-Monobromchinolin-m-sulfosäure-Aethyläther*, $C_9H_5BrNSO_2OC_2H_5$, aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodäthyl erhalten, krystallisirt in kurzen, nadelförmigen, bei 100° schmelzenden Krystallen, welche durch Natronlauge und ebenso durch längeres Kochen mit Wasser wieder zu der Säure verseift werden. *γ-Monobromchinolin-m-sulfochlorid*, $C_9H_5BrNSO_2Cl$, erscheint aus Chloroform in farblosen Nadeln, aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen, welche bei 130° schmelzen. Das entsprechende *Sulfamid* krystallisirt aus Wasser in kleinen, verfilzten, weifsen, bei 213° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Aether und Chloroform nur wenig löslichen Nadeln. — Die *γ-Monobromchinolin-ana-sulfosäure*, $C_9H_5BrN-SO_3H.1^1/_2H_2O$, ist durch ihre Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet, woraus sie in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Aus Wasser fällt sie in zwei Formen aus, entweder in langen, dünnen Nadeln, oder in derben, grofsen Prismen. In Aether ist die Säure unlöslich. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt und wird erst beim Erhitzen über 300° zersetzt. Auch gegen Kochen mit Alkalilösungen ist die Säure beständig. Ihr *Kaliumsalz*, $C_9H_5BrNSO_3K.H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Tafeln von sechsseitigem Umrifs, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System

angehören. Das *Natriumsalz* bildet in Wasser leicht lösliche, wasserfreie, kleine, durchsichtige Nadeln; das *Calciumsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca . 7H_2O$, sehr leicht lösliche, feine, verfilzte Nadeln; das *Barymsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ba . 3H_2O$, in Wasser leicht lösliche, kleine, weifse, warzenähnliche Aggregate von Nadeln; das *Kupfersalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Cu . 7H_2O$, eine krystallinische, grüne Masse, welche schon im Exsiccator zum Theil ihr Wasser verliert und zu einem farblosen Product zerfällt. Das *Silbersalz* fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung als schweres Pulver aus. *γ-Monobromchinolin-ana-sulfochlorid*, $C_9H_5BrNSO_2Cl$, krystallisirt aus Chloroform in kleinen Nadeln, aus Aether in grofsen, meist gelb gefärbten, bei 82° schmelzenden Prismen. Das zugehörige *Sulfamid* bildet kleine, bei 255° schmelzende verfilzte Nadeln. Auch die γ-Bromchinolin-ana-sulfosäure bildet bei der Umsetzung ihres Silbersalzes mit Halogenalkylen nicht Betaïne, sondern Ester; überhaupt scheint durch den Eintritt eines Halogenatoms in die Chinolinsulfosäuren die Fähigkeit dieser Säuren, anstatt Ester Betaïne zu bilden, aufgehoben zu sein. Der *γ-Monobromchinolin-ana-sulfosäure-Aethyläther*, $C_9H_5BrNSO_2OC_2H_5$, bildet aus Aether durchsichtige, bei 125° schmelzende Nadeln, welche durch anhaltendes Kochen mit Wasser wieder zur Säure verseift werden. In ihrem Verhalten gegen Brom zeigen die beiden γ-Bromchinolinsulfosäuren wesentliche Verschiedenheit, indem dasselbe auf die γ-Bromchinolin-m-sulfosäure im Sonnenlicht schon in der Kälte einwirkt, während bei der ana-Sulfosäure die Einwirkung erst bei längerem Kochen erfolgt. Beide Säuren liefern dabei Tribromchinolin, und zwar die γ-Bromchinolin-m-sulfosäure ein aus Aether in farblosen, glänzenden, bei 171° schmelzenden Prismen krystallisirendes *Tribromchinolin*, während γ-Bromchinolin-ana-sulfosäure ein *Tribromchinolin* giebt, welches in feinen, farblosen, bei 300° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ad. Claus und O. Würtz[1]) berichteten über *Sulfosäuren* des *ana-Monobromchinolins*. Die Sulfonirung des ana-Bromchinolins gelingt am besten, wenn man 1 Thl. desselben mit 5 Thln.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 454.

rauchenden Schwefelsäure von etwa 30 Proc. SO_3-Gehalt sechs bis acht Stunden lang im Oelbade auf 130 bis 140° erhitzt. Unter diesen Umständen erhält man zwei Monosulfosäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze trennen lassen; wird höher erhitzt, so entsteht zugleich Disulfosäure, und die Trennung des Säuregemisches ist dann sehr schwierig. Bei der Reduction ergaben die beiden Monosulfosäuren: die eine Hydrochinolin-o-sulfosäure, die andere eine Säure, welche nicht sicher als Hydrochinolin-p-sulfosäure identificirt wurde, wonach diese Säure nur unter Vorbehalt vorläufig als ana-Bromchinolin-p-sulfosäure bezeichnet wird. Jene, durch die Reduction als *ana-Monobromchinolin-o-sulfosäure*, $C_9H_5BrNSO_3H . 2H_2O$, charakterisirte Säure, welche stets auch als Hauptproduct bei der Sulfonirung erhalten wird, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln oder Säulen, die in heißsem Wasser ziemlich leicht, aber in kaltem und besonders in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Beim Erhitzen über 300° zersetzt sich die Säure, ohne zu schmelzen. Ihr *Natriumsalz*, $C_9H_5BrNSO_3Na . 2H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, seideglänzende Nadeln; das *Kaliumsalz*, $C_9H_5BrN-SO_3K . 2H_2O$, weiße, in Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Calciumsalz*, $(C_9H_5BrN-SO_3)_2Ca . 4H_2O$, schöne, glänzende, in heißsem Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ba . 3H_2O$, kleine, farblose, auch in heißsem Wasser schwer lösliche Nadeln; das *Kupfersalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Cu . 5H_2O$, in Wasser leicht lösliche, glänzende, grüne Säulchen und Nadeln; das *Silbersalz*, $C_9H_5BrNSO_3Ag$, kleine, weiße, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Das *Bleisalz* fällt als ein in Wasser sehr schwer lösliches, gelblichweisses, voluminöses Pulver nieder. *ana-Monobromchinolin-o-sulfochlorid*, $C_9H_5BrNSO_2Cl$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, aus Aether in kleinen, farblosen, bei 125° schmelzenden Prismen. Das entsprechende *Sulfamid* bildet kleine, bei 205° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. Der *Aethyläther*, $C_9H_5BrNSO_2OC_2H_5$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten, zeigt kleine, gelbe, bei 110° schmelzende Krystalle, die beim längeren Kochen mit Wasser wieder zu der Säure verseift

werden. Die ana-Bromchinolin-o-sulfosäure erleidet beim Behandeln mit Brom in wässeriger Lösung unter Einwirkung des Sonnenlichtes schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen Zersetzung, wobei unter Abscheidung von Schwefelsäure ein noch nicht näher untersuchtes *Tribromchinolin* gebildet wird. — *ana-Monobromchinolin-p-sulfosäure*, $C_9H_5BrNSO_3H$, entsteht offenbar nur beim Sulfoniren in niederer Temperatur und scheint bei fortgesetztem Erhitzen des Sulfonirungsgemisches allmählich aus diesem zu verschwinden. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen, kein Krystallwasser führenden Nadeln. Ihr *Natriumsalz*, $C_9H_5BrNSO_3Na.H_2O$, bildet farblose, glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; das *Calciumsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca.7H_2O$, kleine, glänzende, in heifsem Wasser sehr, in kaltem Wasser weniger leicht lösliche Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ba.2H_2O$, kleine, weifse, in Wasser leicht lösliche (zum Unterschied von dem entsprechenden Salz der o-Sulfosäure) Nadeln. *ana-Monobromchinolin-p-sulfochlorid*, $C_9H_5BrNSO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in kleinen, farblosen, bei 95° schmelzenden Kryställchen. Das entsprechende *Sulfamid* bildet kleine, schwach gelbliche, bei 195° schmelzende Kryställchen. Der *Aethyläther*, $C_9H_5BrNSO_2OC_2H_5$, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt, krystallisirt in gelblich gefärbten, bei 130° schmelzenden Blättchen. Brom wirkt auf die wässerige Lösung der ana-Bromchinolin-p-sulfosäure auch im directen Sonnenlicht in der Kälte nicht ein. Beim Erwärmen wird unter Abscheidung von Schwefelsäure ein bei 248° schmelzendes *Tribromchinolin* erhalten, welches von dem aus der o-Sulfosäure entstehenden Isomeren ganz verschieden ist.

Bei der Sulfonirung des m-Bromchinolins sind von Gotendorf ebenfalls zwei Monosulfosäuren erhalten worden, von denen bis jetzt nur die eine, welche in vorwiegender Menge gebildet wird, durch ihre Reduction zu Hydrochinolin-o-sulfosäure, als *m-Monobromchinolin-o-sulfosäure* mit Sicherheit festgestellt ist, während die zweite Säure, welche auch stets nur in kleinen Mengen erhalten wird, ihrer Structurbestimmung auf dem Wege der Reduction Schwierigkeiten entgegen setzt.

Ad. Claus und G. Zuschlag[1]) berichteten über *p-Monobromchinolin-o-sulfosäure* und *ana-Nitro-p-bromchinolin*. Sie erhielten, entgegen den Untersuchungen von La Coste[2]), wonach bei der Sulfonirung des p-Bromchinolins mehrere Sulfosäuren entstehen sollten, bei der Sulfonirung von reinem, synthetisch aus reinem p-Bromanilin dargestellten p-Bromchinolin mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. SO_3-Gehalt bei 125 bis 130° stets nur eine Sulfosäure, welche in ihrem Verhalten zum Theil mit den beiden von La Coste beschriebenen Säuren, zum Theil mit keiner derselben übereinstimmt. Die Säure scheint, ebenso wie ihre Salze, je nach Umständen in verschieden erscheinenden Formen, auch mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren zu können, liefert bei der Reduction aber stets dieselbe Hydrochinolin-o-sulfosäure, wodurch sie als p-Monobromchinolin-o-sulfosäure charakterisirt ist. Ob daneben bei niederer Temperatur eine zweite, etwa die ana-Sulfosäure zu erhalten ist oder nicht, ist noch nicht sicher festgestellt. Die *p-Monobromchinolin-o-sulfosäure*, $C_9H_5BrN-SO_3H$, krystallisirt in schönen, glänzenden, weifsen, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leichter löslichen Nadeln und Säulchen, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 350° noch nicht schmelzen. Das *Kaliumsalz*, $C_9H_5BrNSO_3K.H_2O$, bildet in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter lösliche, längliche, tafelförmige Krystalle oder kleine, glänzende Nadeln. Das *Silbersalz* krystallisirt in glänzenden, schönen, in heifsem Wasser löslichen Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_9H_5BrNSO_2OC_2H_5$, durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt, krystallisirt aus ätherischer Lösung in schönen, seideglänzenden, farblosen, bei 139° schmelzenden Nadeln, welche durch Kochen mit Wasser resp. Kali wieder zu der Säure verseift werden. Brom wirkt auf die wässerige Lösung der p-Bromchinolin-o-sulfosäure in der Kälte auch bei directem Sonnenlicht nur wenig ein, leicht und vollständig aber bei ein- bis zweistündigem Kochen. Das Product ist stets ein *Tribromchinolin*, welches aus Alkohol in farblosen, bei 185° schmelzenden Nadeln

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 460. — [2]) JB. f. 1882, 1030 ff.

krystallisirt. — Wie schon La Coste[1]) nachgewiesen, entsteht bei der Einwirkung von Nitrirungsgemischen auf p-Bromchinolin ein Nitrobromchinolin, welches die Obigen durch Ueberführung über die Amidobromverbindung in das bei 124° schmelzende ana-p-Dibromchinolin als *ana-Mononitro-p-bromchinolin* definirt haben. Dieses *p-Monobrom-ana-nitrochinolin*, $C_9H_5Br(NO_2)N$, bildet grofse, glänzende, farblose, bei 130° schmelzende Nadeln. Es besitzt noch schwach basische Eigenschaften und vermag aus seiner Lösung in überschüssiger concentrirter Salzsäure ein salzsaures Salz zu bilden. Auch das Platindoppelsalz kann in gelben Krystallen erhalten werden. Mit Jodmethyl vereinigt es sich beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 130 bis 140° zu einem *Jodmethylat*, $C_9H_5Br(NO_2)N.CH_3J$, welches in langen, rothen, bei 265° unter Zersetzung schmelzenden, charakteristischen Nadeln krystallisirt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das ana-Nitro-p-bromchinolin *Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure)*, wodurch der Nachweis geführt ist, dafs beim Nitriren des p-Bromchinolins die Nitrogruppe an der Benzolseite, und nicht im Pyridinrest für Wasserstoff eingetreten ist. Das *p-Monobrom-ana-amidochinolin*, $C_9H_5Br(NH_2)N$, auch schon von La Coste[2]) dargestellt, bildet lange, farblose, seideglänzende, dünne, biegsame, bei 160° schmelzende Nadeln.

E. Lippmann und F. Fleifsner[3]) stellten *Oxychinolinsulfosäuren* und Derivate dar. *o-Monooxychinolinmonosulfosäure*, $C_9H_6NOSO_3H.{}^1/_2H_2O$, wurde durch Erhitzen von o-Oxychinolin (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (3 Thln.) im geschlossenen Rohre auf 180° erhalten; sie bildet kleine, schwach gelblich gefärbte, bei 275° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Salzsäure leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind. Die wässerige Lösung der Säure reagirt stark sauer, giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit essigsaurem Blei eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Fällung, während Silber- wie Quecksilbersalz in Wasser löslich erscheinen. Das *Kaliumsalz*, $C_9H_6NOSO_3K$, bildet schwach rosenroth ge-

---

[1]) JB. f. 1882, 1030 ff. — [2]) Daselbst. — [3]) Monatsh. Chem. 10, 798.

färbte, glänzende, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Blättchen. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Kupfervitriollösung einen grünen, körnig krystallinischen, mit Sublimat einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_9H_6NOSO_3Ag$, ist ein fein krystallinischer Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_6NOSO_3)_2Ba$, bildet schwach rosenroth gefärbte, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. *o-Monooxychinolindisulfosäure*, $C_9H_5NO(SO_3H)_2$, bildet sich in geringerer Menge bei der Darstellung der Monosulfosäure. Sie wurde bereitet durch Erhitzen von o-Oxychinolin (25 g) mit concentrirter Schwefelsäure (75 g) und wasserfreier Phosphorsäure (30 g) auf 200°. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Kalkmilch neutralisirt, vom gefällten Gyps und Calciumphosphat abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt und das neue Filtrat, nachdem es concentrirt, mit alkoholischer Kalilauge gefällt. Das so erhaltene *saure o-monooxychinolindisulfosaure Kalium*, $C_9H_5NO(SO_3H, SO_3K)$, wurde mit Weingeist gewaschen und aus Wasser auskrystallisirt. Es bildet in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche weisse Kryställchen, deren wässerige Lösung schwach gelb gefärbt erscheint, saure Reaction zeigt und mit Eisenchlorid sich grün färbt. Silbernitrat fällt nur die concentrirte Lösung weifs, während Kupfersulfat einen feinen, in kaltem Wasser wie in verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen, in grünen Nadeln krystallisirenden grünen Niederschlag hervorruft. Bleiacetat giebt eine gelbe, krystallinische Fällung. Chlorbaryum und Chlorcalcium fällen eigelbe, krystallinische Niederschläge, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber beim Zusatz von Baryt- resp. Kalkhydrat leicht lösen. Ein *basisches Kaliumsalz*, $C_9H_4KON(SO_3K)_2$, entsteht beim Neutralisiren des sauren Kaliumsalzes mit verdünnter Kalilauge in weifsen, körnigen, in Wasser zerfliefslichen, in Weingeist schwer löslichen Krystallen. Silbernitrat fällt seine wässerige Lösung gelatinös, Bleizucker, Kupfervitriol, Sublimat fällen die verdünnte Lösung nicht, während Chlorbaryum in der concentrirten Lösung ein weifses, krystallinisches Präcipitat hervorruft. Das *Baryumsalz*, $C_9H_5NO(SO_3)_2Ba . 3H_2O$, durch Fällen des sauren Kaliumsalzes

mit Chlorbaryum erhalten, bildet eine gelbe, krystallinische Masse. Ein basisches Baryumsalz entsteht wahrscheinlich beim Fällen des basischen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum. Die freie *o-Monooxychinolindisulfosäure*, $C_9H_5NO(SO_3H)_2$, wird durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure als weifse, hygroskopische Masse erhalten. Sie zersetzt sich bei 200°. Das *basische Kupfersalz*, $C_9H_4(cu)NO(SO_3)_2Cu . 5H_2O$, entsteht durch Fällen des Kaliumsalzes mit Kupfersulfatlösung als hellgrüner, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag (cu = 31,7).

C. Immerheiser [1]) stellte *β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure* und *β-Pyridinphenylenketonsulfosäure* durch Oxydation der *β-Naphtochinolinsulfosäure* dar. Reine, von Forsling [2]) schon beschriebene β-Naphtylamin-α-sulfosäure wurde nach der Angabe von Gentil [3]) in β-Naphtochinolinsulfosäure übergeführt und diese mittelst Kaliumpermanganat zu *β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure*, $C_{13}H_9NSO_7$, oxydirt. 5 g Säure wurden mit Kalilauge neutralisirt, in ungefähr 500 ccm Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge (8,5 g) Kaliumpermanganat in etwa 1/2 procentiger Lösung versetzt. Die alkalische Lösung des Oxydationsproductes wurde mit Schwefelsäure fast neutralisirt, und, nachdem sie concentrirt, durch Zusatz von Alkohol das enstandene Kaliumsulfat ausgefällt. Nachdem der Alkohol abgedunstet, schied sich die neue Säure aus der stark concentrirten wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung in Krusten ab; sie wurde durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht, in verdünntem Alkohol, Aether, Benzol äufserst schwierig, in absolutem Alkohol fast nicht löslich. Sie krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, harten Krystallen, welche mitunter undurchsichtig weifs sein können. Einen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht. Mit Metallsalzen giebt sie folgende Reactionen: mit Silbernitrat sofort einen schweren, käsigen, weifsen Niederschlag; mit Eisenvitriol eine allmählig gelbbraun werdende tiefrothe Färbung; mit Eisenchlorid nach einiger Zeit zarte Nadeln von schmutziggelber Farbe; mit Blei-

[1]) Ber. 1889, 402. — [2]) JB. f. 1887, 1897 f. — [3]) JB. f. 1885, 1605 f.

zucker nach langem Stehen federartig verzweigte, weiſse Nadeln; mit Bleiessig sofort einen dichten weiſsen Niederschlag; mit Quecksilberoxydulnitrat im Ueberschuſs einen schweren, weiſsen Niederschlag. Chlorbaryum, Chlorcalcium, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Kupferacetat, Quecksilberchlorid erzeugten keine Niederschläge. Das *Kaliumsalz*, $C_{13}H_6K_3NSO_7$, ist eine harte, glasige Masse mit kaum krystallinischem Gefüge. Das *Baryumsalz*, durch Versetzen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, bildet harte, glasige, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche die Zusammensetzung eines übersauren Salzes, $2[(C_{13}H_6NSO_7)_2Ba_3].C_{13}H_9NSO_7$, besitzen. Das einen weiſsen, käsigen Niederschlag bildende *Silbersalz*, $C_{13}H_6Ag_3NSO_7$, ist in Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich und lichtbeständig. Das in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliche *Bleisalz* zeigte die Zusammensetzung $(C_{13}H_6NSO_7)_2Pb_3.Pb(OH)_2$. — Wird die Oxydation der β-Naphtochinolinsulfosäure in stark alkalischer Lösung ausgeführt, so entsteht neben der β-Phenylpyridindicarbonmonosulfosäure noch eine zweite Säure, die *β-Pyridinphenylenketonsulfosäure*, $C_{12}H_7NSO_4.H_2O$. 5 g β-naphtochinolinsulfosaures Kalium wurden in wenig Wasser gelöst, mit etwa 250 ccm ca. 20procentiger Kalilauge versetzt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Das Oxydationsproduct wurde mit Schwefelsäure fast neutralisirt, das gebildete Kaliumsulfat durch Zusatz von Alkohol entfernt, und das so erhaltene Kaliumsalz der neuen Säure mit Schwefelsäure zersetzt. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heiſsem Wasser leichter, in Alkohol und Aether jedoch äuſserst schwierig löslich. Sie krystallisirt in gelb gefärbten, flachen Blättchen, welche keinen Schmelzpunkt besitzen. Mit Metallsalzen giebt die Säure folgende Reactionen: mit Chlorbaryum einen schwach gelb gefärbten krystallinischen Niederschlag; mit Chlorcalcium federartig fein verzweigte Nadeln; mit Nickelsulfat einen grünen, krystallinischen Niederschlag; mit Kobaltnitrat eine braune Lösung; mit Silbernitrat einen schwach gelb gefärbten Niederschlag; mit Bleizucker einen gelben krystallinischen Niederschlag; mit Kupfersulfat einen schweren, grünen, krystallinischen Niederschlag; mit

Quecksilberoxydulnitrat einen schweren, gelb gefärbten Niederschlag; mit Quecksilberchlorid einen gelblichen Niederschlag; mit Natriumcarbonat einen gelben Niederschlag. Eisenvitriol und Eisenchlorid gaben keine Niederschläge. Die Salze der β-Pyridinphenylenketonsulfosäure zeichnen sich fast alle durch große Krystallisationsfähigkeit und relative Schwerlöslichkeit aus, sie krystallisiren mit Krystallwasser, welches sie hartnäckig zurückhalten. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_6KNSO_4.H_2O$, bildet schöne, gelb gefärbte, durchsichtige, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliche, monokline Säulen; das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_6NSO_4)_2Ba.2H_2O$, büschelförmig sich an einander lagernde, gelbe, zarte, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Silbersalz*, $C_{12}H_6AgNSO_4.H_2O$, ganz dünne, verfilzte, lange, gelb gefärbte, in Wasser schwer lösliche, lichtbeständige Krystallhaare; das *Bleisalz* schöne, glänzende, gelbe Nadeln. *β-Pyridinphenylenketonsulfosäurephenylhydrazon*, $C_{12}H_7NSO_3N_2HC_6H_5$, krystallisirt aus Eisessig in intensiv roth gefärbten, kleinen, zarten Nadeln, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Hydrazinverbindung vermag mit Metallsalzen meist schwer lösliche Salze zu bilden; bei 295° zersetzt sie sich unter Schwärzung, Sinterung und Aufblähung. Einen Schmelzpunkt hat die Verbindung nicht. *β-Pyridinphenylenketonsulfosäureoxim*, $C_{12}H_7SO_3.NOH$, entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das Kaliumsalz der Säure in schwach gelb gefärbten, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslichen Krystallflocken. Das Oxim vermag mit Metallsalzen schwer lösliche Salze zu bilden, es besitzt keinen Schmelzpunkt; bei 290° zersetzt es sich unter Aufblähung und vollständiger Verkohlung. — Im Anschluß hieran weist Derselbe[1]) darauf hin, daß die Bildung der β-Pyridinphenylenketonsulfosäure auch einen Rückschluß auf die Constitution der ihr als Ausgangsmaterial dienenden *β-Naphtylamin-α-sulfosäure* zuläßt. Von den sieben möglichen Naphtylaminsulfosäuren sind bis jetzt vier bekannt, von denen bei zweien angenommen wird, daß ihre Sulfogruppen sich in α-Stellung be-

[1]) Ber. 1889, 412.

finden. Die eine von diesen, die von Dahl u. Co.[1]) zuerst dargestellte sogenannte β-Naphtylamin-γ-sulfosäure, hat nach Cleve und Forsling[2]) wahrscheinlich folgende Constitution: SO_3H NH_2. Die zweite, die sogenannte β-Naphtylamin-α-sulfosäure, soll nach Claus und Voltz[3]) ein β_1-β_2-Derivat sein, wonach die Amido- und Sulfogruppe in ihr einkernig stehen müfsten. Die Bildung der β-Pyridinphenylenketonsulfosäure aus ihr beweist aber, dafs Amido- und Sulfogruppe in verschiedenen Kernen stehen müssen, wonach ihre Constitution die folgende: NH_2 SO_3H ist.

Organometallverbindungen.

C. Chabrié[4]) stellte *aromatische Selenverbindungen* dar. Dieselben zerfallen in zwei Gruppen, in sauerstofffreie Verbindungen, welche durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstanden, und in sauerstoffhaltige Verbindungen, welche durch Einwirkung der Selenchlorhydrine, $SeOCl_2$ und $Se(OH)_2Cl_2$, auf Benzol bei Gegenwart von Alumiumchlorid erhalten wurden. Bei der Einwirkung von Selentetrachlorid auf Benzol entstand Selenchlorür, Se_2Cl_2, und ein Gemisch von Mono-, Di- und Trichlorbenzol. Das Selentetrachlorid reagirt ebenso auch mit den Kohlenwasserstoffen der fetten Reihe, z. B. mit Amylen unter Bildung von Amylenchlorid, mit Caprylen, Essigsäure, Acetylchlorid. Bei der Einwirkung von Selentetrachlorid auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wurden folgende vier Verbindungen erhalten: erstlich bei 131 bis 133°

---

[1]) JB. f. 1884, 1875. — [2]) JB. f. 1887, 1889 und 1897. — [3]) JB. f. 1885, 1608. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 2, 788.

siedendes Monochlorbenzol; ferner *Phenylselenid*, $(C_6H_5)_2Se$, welches ein gelbes, bei 227 bis 228° siedendes Oel vorstellt, dessen Dampfdichte 1,450 bei 19,6° ist; dann ein bei 245 bis bis 250° siedendes Oel von der Formel $Se_2(C_6H_5)_3C_6H_4Cl$, dessen Dampfdichte 1,550 bei 19,6° ist, und endlich ein fester Körper, welcher sich als *Selenophenol*, C_6H_5SeH, erwies. Dasselbe krystallisirt in langen, gelben, bei 60° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Prismen, deren alkoholische Lösung von Quecksilber- und Silbersalz gefällt wird. Bei der Einwirkung von Selen auf Zinkäthyl entsteht ein weifser, dem Zinkmercaptid analoger Körper, welcher bei der Zersetzung durch Wasser eine Verbindung giebt, deren Geruch an den des Aethylselenhydrats erinnert. Auf *Quecksilberphenyl* und *Aluminiumphenyl* wirkt Selen nicht ein. Selentetrabromid, $SeBr_4$, Selenchlorür, Se_2Cl_2, und Selenbromür, Se_2Br_2, geben bei der Einwirkung auf Benzol dieselben Producte wie das Selentetrachlorid. Durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure wird das Phenylselenid nicht in eine den Sulfonen analoge Verbindung übergeführt, durch Salpetersäure ferner (und zwar bei höherer Temperatur) gänzlich zerstört. Bromwasser verwandelt das *Phenylselenid* in eine Verbindung von der Formel $Se(C_6H_4Br)_2$ oder $Se(C_6H_5)(C_6H_3Br_2)$, welche in Alkohol lösliche, bei 112° schmelzende, glänzende, farblose rhombische oder klinorhombische Tafeln bildet. Durch Wasserstoffsuperoxyd, gemischt mit Salzsäure unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes, wird das Phenylselenid in ein *Oxychlorür* von der Formel $Se(C_6H_4-OH)C_6H_4Cl$ übergeführt, welches eine weifse, bei 145° schmelzende Verbindung vorstellt. Salpetersäure verwandelt dieses Oxychlorür in einen in langen Nadeln krystallisirenden, bei 188° schmelzenden Körper. Selenigsäureanhydrid wirkt auf Benzol nicht ein, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid tritt Salzsäureentwickelung ein; die hier entstehenden Producte sind nicht untersucht. Auch selenige Säure wirkt nur langsam auf Benzol ein. Zur Darstellung der sauerstoffhaltigen Selenverbindungen diente das Selenigsäuredichlorhydrin, $SeOCl_2$, welches durch Erhitzen gleicher Moleküle Selenigsäureanhydrid und Selentetrachlorid auf 200° im geschlossenen Rohre erhalten wurde.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid (45 g) auf ein Gemisch von Selenigsäuredichlorhydrin, $SeOCl_2$ (54 g), und Benzol (200 g) entstand *Diphenylselenin*, $SeO(C_6H_5)_2$, als ein bei 230° unter 65 mm Druck siedendes Oel, dessen Dampfdichte 1,48 bei 19,6° beträgt. Dasselbe giebt bei der Einwirkung oxydirender Agentien keine den Sulfonen correspondirende Verbindung. Bei der Einwirkung von Chloraluminium (22 g) auf Selenigsäuredichlorhydrin, $SeOCl_2$ (27 g), und Benzol (27 g) wurde *monochlorirtes Diphenylselenin* in glänzenden, farblosen, bei 94° schmelzenden, hexagonalen Blättchen erhalten. Durch Brom bei Gegenwart von Wasser wird das Diphenylselenin in bei 120° schmelzendes *Diphenylseleníndibromid* übergeführt, welches aus Alkohol in Form von Rhomben krystallisirt. Wasserstoffsuperoxyd, gemischt mit Salzsäure, giebt, unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes, mit Diphenylselenin eine bei 159° schmelzende, in kleinen, weifsen Prismen krystallisirende *Chlorverbindung* von der Formel $SeO(C_6H_4Cl)_2$ oder $SeO(C_6H_5, C_6H_3Cl_2)$. Das Dichlorhydrin, $Se(OH)_2Cl_2$, liefert bei der Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das mittelst $SeOCl_2$ erhaltene Diphenylselenin und das durch Selentetrachlorid erhaltene Selenophenol. — Selenigsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf *Anilin* unter Bildung einer violetten Verbindung. Die Einwirkung auf *Aethylamin* ist nicht so heftig, es entsteht hierbei eine Verbindung in farblosen, alkalisch reagirenden, unter 150° sich zersetzenden Krystallen. Bemerkt sei hier, dafs es Chabrié gelang, das Selenigsäureanhydrid, welches nach den sonstigen Angaben, ohne zu schmelzen, sublimiren soll, bei 340° zu schmelzen, wobei es eine harte, krystallinische Structur annahm. — In Betreff der Reduction der *selenigen Säure* ergaben Versuche Folgendes: Wasserstoff reducirt dieselbe nur im status nascens; eine Lösung von Glukose reducirte selenige Säure für sich nicht, wohl aber auf Zusatz von Bierhefe, was die der schwefligen Säure analoge gährungshemmende Eigenschaft der selenigen Säure beweist. — Bezüglich der Analyse der *Selen*verbindungen wurde darauf aufmerksam gemacht, dafs sich bedeutende Gewichtsdifferenzen ergaben, wenn das Selen bei 100° oder bei 180° getrocknet war, was vielleicht darauf zurückzu-

führen ist, dafs das Selen bei 180° wahrscheinlich zu dem Protoxyd, SeO, oxydirt wird.

W. B. Hart[1]) stellte *organische Siliciumverbindungen* dar. *Dichlorsiliciumdiäthylendibromid*, $(C_2H_4Br)_2SiCl_2$, wurde dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylenbromid (2 Mol.) und Siliciumtetrachlorid (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium (4 Mol.) unter Zusatz von einigen Tropfen Essigäther. Dasselbe stellt eine dicke, dunkelbraune, an der Luft rauchende, mit leuchtender Flamme verbrennende Flüssigkeit vor, welche sich nicht ohne Zersetzung destilliren läfst. *Trimethylensiliciumdichlorid*, $C_3H_6SiCl_2$, wurde erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Siliciumtetrachlorid (1 Mol.) und Trimethylenbromid (1 Mol.) in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium (2 Mol.) unter Zusatz einiger Tropfen Essigäther. Es stellt ebenfalls eine dicke, dunkelbraune, an der Luft rauchende Flüssigkeit vor, welche, an dieser hingestellt, fest wird und dabei in das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, dunkel gefärbte *Trimethylensiliciumoxyd*, C_3H_6SiO, übergeht. *Di-o-diphenylensilicium*, $(C_6H_4)_2Si$, entstand beim Behandeln von Siliciumtetrachlorid (1 Mol.) mit Dichlordiphenyl (2 Mol.) in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium (4 Mol.) unter Zusatz einiger Tropfen Essigäther. Dasselbe bildet eine dunkelbraune, feste Substanz, welche beim Behandeln mit Natriumamalgam Natriumsilicat nebst einer dunkelgefärbten, halbfesten, nur Kohlenstoff und Wasserstoff, kein Silicium enthaltenden Substanz lieferte.

J. Emerson Reynolds[2]) berichtete im Anschlusse an Seine früheren Untersuchungen[3]) über die Darstellung von *Silicotetraphenylamid*, *p-* und *o-Silicotetratolylamid*, *α-* und *β-Silicotetranaphtylamid*. Das *Silicotetraphenylamid* entsteht bei der Einwirkung von *Anilin* auf Siliciumtetrabromid oder Siliciumtetrachlorid nach der Gleichung: $SiCl_4 + 8C_6H_5NH_2 = Si(NHC_6H_5)_4 + 4NH_2C_6H_5HCl$. Zur Darstellung desselben wurden 100 g Siliciumtetrachlorid in dem doppelten Volum Benzol gelöst und

---

[1]) Rep. Brit. Assoc. 1888, 661. — [2]) Chem. Soc. J. 55, 474. — [3]) JB. f. 1887, 1916 f.; f. 1888, 2197.

mit einer Lösung von 438 g Anilin in dem doppelten Volum Benzol vermischt. Nachdem von dem abgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltrirt war, wurde aus dem Filtrat das Benzol bei 100° im Wasserstoffstrom abdestillirt, der Rückstand sodann zur Abscheidung des etwa noch gelösten salzsauren Anilins mit Schwefelkohlenstoff vermischt, filtrirt, und der Schwefelkohlenstoff aus dem Filtrat bei möglichst niedrigerer Temperatur abdestillirt. Aus dem Rückstande krystallisirte das Silicotetraphenylamid aus und konnte der Rest desselben aus der Mutterlauge durch Zusatz von Petroleumäther gefällt werden. So erhalten, bildet das *Silicotetraphenylamid*, $Si(NHC_6H_5)_4$, schöne, farblose, durchsichtige Krystalle, welche nach Messungen von Sollas dem monoklinen Systeme angehören. Das Axenverhältnifs beträgt: $a:b:c = 0,9853 : 1 : 1,043$; der Winkel $\beta = 110^\circ 20'$. Beobachtete Formen: (001); (100); (010); (111); (101). Gelegentlich kommen Zwillinge mit (001) als Combinationsebene vor. Die Spaltung ist vollkommen nach (001) und (010), weniger vollkommen nach (100). Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene. Das Silicotetraphenylamid schmilzt bei 137 bis 138° zu einer fast durchsichtigen Flüssigkeit und kann ohne Zersetzung auf 210° erhitzt werden. Es ist leicht löslich in Benzol, weniger löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroleumäther; durch Chloroform, Alkohol und Wasser wird es zersetzt, in Aether löst es sich anscheinend ohne Zersetzung, mit Säuren oder Alkalien zerfällt es sofort. Durch Salzsäuregas läfst es sich zu Siliciumtetrachlorid und salzsaurem Anilin nach der Gleichung: $Si(NHC_6H_5)_4 + 8\,HCl = SiCl_4 + 4\,C_6H_5NH_2 . HCl$ zersetzen. Die Bildung eines Silicotetraphenylamidhydrochlorids wurde nicht beobachtet. — Die Darstellung des *o*- und *p-Silicotetratolylamids* erfolgte in ganz analoger Weise durch Mischen von o- resp. p-Toluidin (254 g) mit Siliciumtetrachlorid (50 g), beides in Benzol gelöst. Das *Silicotetra-p-tolylamid*, $Si(NHC_7H_7)_4$, krystallisirt in kleinen, traubigen Aggregaten feiner, farbloser, durchsichtiger Nadeln, welche bei 131 bis 132° schmelzen und sich bei stärkerer Erhitzung zersetzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, schwer löslich in Petroleumäther

und wird durch Alkohol wie auch Wasser zersetzt. Das *Silicotetra-o-tolylamid*, $Si(NHC_7H_7)_4$, bildet kleine, farblose, durchsichtige, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther sehr leicht lösliche Prismen, welche durch Alkohol und Wasser zersetzt werden. *Silicotetra-β-naphtylamid*, $Si(NHC_{10}H_7)_4$, wurde in analoger Weise dargestellt durch Vermischen von β-Naphtylamin (67,3 g) mit Siliciumtetrachlorid (10 g), beides in Benzol gelöst. Es läfst sich von den letzten Spuren Naphtylamin nur schwer befreien, bildet kleine Krystallknötchen, ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroleumäther schwer löslich, und wird durch Wasser zersetzt. Auch beim Erhitzen zersetzt es sich unter Braunfärbung und theilweisem Schmelzen. Das *Silicotetra-α-naphtylamid*, $Si(NHC_{10}H_7)_4$, wurde in ganz analoger Weise, aber noch nicht im völlig reinen Zustande in kleinen Krystallen erhalten, welche in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther leicht löslich sind und durch Hitze, sowie Wasser zersetzt werden.

A. Michaelis[1]) wies im Hinblick auf die Arbeit von L. Gattermann[2]) über Silicium- und Borverbindungen darauf hin, dafs Er schon früher gemeinsam mit P. Becker[3]) *Phenyl-* und *Tolylborchlorid* dargestellt habe, Verbindungen, aus denen sich leicht eine Reihe von Derivaten, wie Phenylborsäure, Phenylboroxyd u. s. w., erhalten lassen, und dafs später auch von Ihm[4]) das *Triphenylborin* erhalten wurde durch Einwirkung von Chlorbenzol und Natrium auf Phenylborchlorid, weshalb Er sich die Untersuchung des Phenylborchlorids und seiner Derivate, z. B. der Phenylborsäure, vorbehält. Betreffs der Siliciumverbindungen weist Er die Annahme Gattermann's, dafs das in Seinem Laboratorium von A. Polis[5]) dargestellte *Siliciumtetraphenyl* ein zweifelhafter Körper sei, der vielleicht ein Triphenylderivat sei, entschieden zurück.

S. Rideal[6]) berichtete über einige *organische Borverbindungen.* Bei Einwirkung von trockenem *Ammoniakgas* auf *Borfluorid* erhielt

---

[1]) Ber. 1889, 241. — [2]) Siehe diesen JB., S. 432 ff. — [3]) JB. f. 1880, 937. — [4]) JB. f. 1885, 1622 ff.; Ann. Chem. 229, 297. — [5]) JB. f. 1885, 1611; f. 1886, 1597. — [6]) Ber. 1889, 992.

Er drei Verbindungen, einen festen Körper, BFl_3NH_3, und zwei flüssige der Formel $BFl_3 . 2NH_3$ resp. $BFl_3 . 3NH_3$. Analog reagirt auch *Anilin* auf *Borchlorid* unter Bildung eines weifsen, bei ungefähr 175° schmelzenden, in Aether unlöslichen Körpers. *Borbromid* reagirt gleichfalls heftig mit Anilin. Bei der Einwirkung von Borbromid auf *Chinolin* entsteht eine röthlichweifse, syrupöse Masse als Product, welche beim Stehen fest wird und an der Luft sich röthet. Borbromid reagirt auch mit Pyridin, Aethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, aber anscheinend in der Kälte nicht mit Harnstoff, Oxamid und Thiocarbamid. *Borfluorid* bildet beim Einleiten in trockenes Anilin eine weifse, feste, glasätzende Verbindung, welche durch Wasser zersetzt wird. Die Substanz löst sich leicht in Holzgeist, aber nicht in Aether, Petroleumäther, Chloroform, Benzol. Läfst man das Product einige Wochen im Exsiccator stehen, so giebt es beim Behandeln mit starker Schwefelsäure in einer Bleischale nicht die Fluorreaction, beim Mischen mit Sand und Schwefelsäure entwickelt es aber Fluorsilicium.

F. Quincke[1]) hat die Versuche von Grünewald und V. Meyer[2]) über die Dampfdichte des *Aluminiummethyls* fortgesetzt. Das zu den Versuchen benutzte Aluminiummethyl siedete constant bei 127 bis 129° und erstarrte in der Kälte zu Krystallen von prismatischem und pyramidalem Habitus. Die Versuche ergaben keine Bestätigung der von Louïse und Roux[3]) erhaltenen Resultate, durch welche auf die Existenz von Aluminiumäthyl- und Aluminiummethyl-Molekülen der Formeln $Al_2(C_2H_5)_6$ und $Al_2(CH_3)_6$ geschlossen war; sie sprachen vielmehr in entschiedener Weise gegen die Existenz von Gasmolekülen der Form $Al_2(C_2H_5)_6$ resp. $Al_2(CH_3)_6$ und demnach ist das Aluminiummethyl durch die Formel $Al(CH_3)_3$ zu bezeichnen. Eine Serie nämlich von 10 im Xyloldampf, also nur etwa 10° über dem Siedepunkte des Aluminiummethyls, vorgenommenen Versuchen ergab für die Dampfdichte des Aluminiummethyls im Mittel den

[1]) Ber. 1889, 551; Zeitschr. phys. Chem. 3, 164. — [2]) JB. f. 1888, 133. — [3]) JB. f. 1888, 310.

Werth 3,924, welcher zwischen 4,983 und 2,491, den für $Al_2(CH_3)_6$ und $Al(CH_3)_3$ berechneten Werthen, liegt, und es ist also schon 10° über dem Siedepunkte die Dichte um 20 Proc. kleiner, als dem Werthe $Al_2(CH_3)_6$ entspricht.

W. J. Sell[1]) hat gemeinsam mit W. J. Lewis Seine Untersuchung[2]) über eine Reihe von *Salzen* einer *Chrom* und *Harnstoff* enthaltenden *Base* fortgesetzt. Die Untersuchung ergab, dafs die Einwirkung von Chromyldichlorid auf Harnstoff nach der Gleichung: $13\,CO(NH_2)_2 + 9\,CrO_2Cl_2 = [(CON_2H_4)_{12}Cr_2].4\,CrO_3Cl.Cl_2 + Cr_2Cl_6 + H_2CrO_4 + H_2O + CO_2 + N_2 + 3\,Cl_2$ verläuft. Das hierbei entstehende *Chromharnstoffdichlortetrachlorochromat*, $[(CON_2H_4)_{12}Cr_2].4\,CrO_3Cl.Cl_2.3\,H_2O$, krystallirt aus verdünnter Salzsäure (1 : 6) in bräunlichgelben Krusten kleiner Krystalle, welche in allen sonstigen Lösungsmitteln unlöslich sind. Wasser zersetzt das Salz nach der Gleichung: $[(CON_2H_4)_{12}Cr_2]\,4\,CrO_3Cl.Cl_2 + 2\,H_2O = [(CON_2H_4)_{12}Cr_2]\,2\,Cr_2O_7.Cl_2 + 4\,HCl$ in das *Chromharnstoffdichlordichromat*, welches aus verdünnter Salzsäure (1 : 9) in schlecht ausgebildeten, dunkelgrünen, in allen sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt erhalten wird. Beim Umkrystallisiren des Salzes aus verdünnter Salzsäure (1 : 6) geht es wieder in das Chromharnstoffdichlortetrachlorochromat über. Von der Base, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2$, wurden ferner folgende Salze dargestellt: Das *Chromat*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2.3\,CrO_4.4\,H_2O$, entsteht durch Neutralisation des Dichromats mit Ammoniumcarbonat in langen, dunkelgrünen, schnell verwitternden, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol nicht löslichen Nadeln. Das *Bromid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2Br_6.6\,H_2O$, wurde durch Umwandlung des Dichlorchromats mittelst Bleiacetat in das sehr leicht lösliche Acetat und Behandeln des letzteren mit Bromkalium in dunkelgrünen, in Wasser leicht, in concentrirten Bromalkalilösungen und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Krystallen erhalten. Das analog dargestellte *Jodid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2J_6$, krystallisirt aus Wasser

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 321. — [2]) JB. f. 1882, 381 f.

in langen, glänzend grünen, von rhomboëdrischen Flächen begrenzten Prismen, welche in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Das *Ferricyanid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2 . 2FeC_6N_6 . 8H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, prismatischen Krystallen. Das *Ferrocyanid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2 . 3FeC_6N_6 . 17H_2O$, bildet in Wasser schwer-, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche, grüne Nadeln. Das *Pikrat*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2 . [(C_6H_2(NO_2)_3O]_6 . 8H_2O$, zeigt in Alkohol leicht, in Benzol und Wasser schwer, in Chloroform unlösliche, grüngelbe Nadeln. Das *Quecksilberchlorid-Doppelsalz*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2Cl_6 . 6HgCl_2$, ist ein schön hellgrüner, aus glimmerartigen Schuppen bestehender, in Wasser schwer, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nicht löslicher, krystallinischer Niederschlag. *Doppelsalze des Oxalats der Base mit Chromoxalat* wurden zwei erhalten von den Formeln: $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(C_2O_4)_3 . Cr_2(C_2O_4)_3 . 4H_2O$ und $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(C_2O_4)_3 . Cr_2(C_2O_4)_3 . 29H_2O$. Das erstere, durch Einwirkung von Ammoniumoxalat auf das Acetat bereitet, bildet dunkelgrüne, fast schwarze, hemiëdrische Krystalle des rhombischen Systemes mit stark glänzenden Flächen; das zweite aus dem Chlorid mittelst Silberoxalat dargestellt, bildet dunkelgrüne Krystalle des anorthischen Systems. Das *Perjodid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2J_6 . 6J_2$, durch Behandeln des normalen Jodids mit einer Lösung von Jod in Jodkalium erhalten, bildet entweder durchscheinende, rothbraune, sechsseitige Tafeln, oder lange, schwarze Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt es in hexagonalen, an den Enden meist von der Basis begrenzten Prismen, die dem rhomboëdrischen Systeme angehören. Das *Sulfatoperjodid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(SO_4)_2J_2 . J_4$, entsteht beim Behandeln des Sulfats mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in seideartigen, gelblichbraunen, in heifsem Wasser sehr schwer, in kaltem fast, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ganz unlöslichen Nadeln. Das *Carbonatoperjodid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(CO_3)_3J_6$, durch Behandeln des Jodids mit Ammoniumsesquicarbonat erhalten, bildet entweder feine, seideglänzende, gelbliche Nadeln oder feine, braune Nadeln, welche, in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, durch Säuren unter Jodabscheidung zersetzt werden.

Das *Perbromid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2Br_6 . 6 Br_2$, entsteht beim Behandeln des normalen Bromids mit Bromwasser oder mit einer Lösung von Brom in Bromkalium, bildet grofse, broncegelbe, prismatische Tafeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser etwas leichter löslich sind, durch Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff zersetzt werden. Das *Sulfatoperbromid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(SO_4)_3Br_6$, entsteht beim Behandeln eines Salzes der Base mit Schwefelsäure und Bromwasser; es bildet grüne Nadeln. Das *Chromharnstoff-Platinsalz* krystallisirt in kleinen, gelblichgrünen, rhomboëdrischen Prismen. Das *Chromharnstoffchlorid* bildet smaragdgrüne, rhomboëdrische Krystalle, das *Chromharnstoffnitrat* ferner dunkelgrüne, monokline Krystalle mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 1{,}214 : 1 : 1{,}343$. Gemessene Winkel: $(100) : (101) = 51^{0} 47^{1}/_{2}'$; $(010) : (111) = 43^{0} 27^{2}/_{3}'$; $(001) : (101) = 60^{0} 22'$.

S. M. Jörgensen[1]) stellte im Anschlufs an frühere Arbeiten[2]) *Platin-* und *Kobaltdiaminverbindungen* dar. Platinoäthylendiaminsalze: *Platosemidi-äthylendiaminchlorid*, $Pt_2(C_2H_4N_2H_4)_2Cl_4$, wurde erhalten beim Versetzen einer kalten Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 3 g in 25 ccm Wasser gelöstem Aethylendiamin. Aus siedendem, salzsaurem Wasser umkrystallisirt, bildet es dunkelgelbe, glänzende Nadeln, welche sich unter dem Mikroskop meist gerade abgeschnitten, aber nicht sonderlich gut ausgebildet erweisen. Beim Kochen mit Wasser scheint sich das Salz theilweise zu zersetzen, es ist ganz unlöslich, in selbst kochendem Alkohol. Mit Jod in Jodkalium erzeugt die Lösung in salzsaurem Wasser einen schwarzen Niederschlag von ziemlich breiten, gezahnten Nadeln, wahrscheinlich von $J_4Pt_2(C_2H_4N_2H_4)_2 . J_4$. Das von dem Platosemidi-äthylendiaminchlorid bei dessen Darstellung abfiltrirte Filtrat giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure und auf Zusatz von Kaliumplatinchlorür einen violetten Niederschlag von dem Magnussalz des Aethylendiamins. *Platodi-äthylendiaminchlorid*, $Pt_2(C_2H_4N_2H_4)_4Cl_4$, entsteht beim Erwärmen des Platosemidiäthylendiaminchlorids mit wässerigem Aethylendiamin. Als Uebergangsproduct bildet sich zuerst ein

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 39, 1. — [2]) JB. f. 1886, 1601 ff.

heller, graulichlila gefärbter, aus sehr kleinen und dünnen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher möglicherweise dem Platomonodiaminchlorid von Clerc entspricht. Das Diaminsalz krystallisirt dann beim Eindampfen der Lösung aus, es löst sich leicht in Wasser, aber nicht in starkem Weingeist. Die wässerige Lösung giebt mit concentrirter Bromwasserstoffsäure einen weifsen, diamantglänzenden Niederschlag von flachen Nadeln und rhombischen Tafeln. Jodkaliumlösung fällt sie nicht, festes Jodkalium scheidet einen fast weifsen, schwach gelblichen, krystallinischen Niederschlag ab. Quecksilberchlorid giebt einen weifsen, deutlich krystallinischen, aus mikroskopischen, langen, dünnen, oftmals unter geraden Winkeln verwachsenen Nadeln bestehenden Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid liefert einen fast weifsen, schnell blafsgelb werdenden Niederschlag. Kaliumplatinchlorür fällt ein violettes Platinchlorürdoppelsalz in äufserst dünnen Nadeln. Mit Jod in Jodkalium giebt die mit verdünnter Salzsäure versetzte Lösung des Chlorids einen braunen Niederschlag, der sich sehr bald in prächtige, dunkelgrüne, cantharidenglänzende Prismen verändert. Aus dem Diaminchlorid die dem Platosaminchlorid entsprechende Verbindung darzustellen, gelang nicht.

Platodi-äthylendiamin-Platinchlorür, $Pt_2(C_2H_4N_2H_4)_4Cl_4 . 2PtCl_2$, entsteht in prachtvoll glänzenden, violetten, dichroïtischen, in kaltem Wasser nicht, in heifsem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln beim Auflösen des Diaminsalzes in verdünnter Salzsäure und Versetzen der kochenden Lösung mit Kaliumplatinchlorür.

Platoäthylendiamin-aminchlorid, $Pt_2(C_2H_4N_2H_4)_2(NH_3)_4Cl_4$, wird erhalten beim Behandeln von Platosemidiäthylendiaminchlorid mit verdünntem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur. Es bildet in Wasser sehr leicht lösliche, prächtig seideglänzende, breite, aber sehr dünne Krystallblätter. Seine fünfprocentige Lösung wird von Bromwasserstoffsäure und festem Jodkalium nicht gefällt; mit Quecksilberchlorid liefert sie einen weifsen Niederschlag von mikroskopischen, kurzen, schiefen Prismen. Wasserstoffplatinchlorid erzeugt darin anfangs das Platinchlorür-Doppelsalz, welches sich in einen wenig voluminösen, krystallinischen, orangefarbenen Niederschlag des Platinchlorid-Doppelsalzes umwandelt, welcher unter

dem Mikroskope als aus kurzen, hellgelben Prismen bestehend sich erweist. Kaliumplatinchlorür erzeugt einen lilagrauen, warzigen, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag. Aus Platosemidiaminchlorid und Aethylamin erhält man ganz dasselbe Platoäthylendiamin-Aminchlorid. Dagegen giebt Platosaminchlorid beim Behandeln mit Aethylendiamin fast ausschliefslich $Pt_2(C_2H_4N_2H_4)_2Cl_4$. — Aethylendiaminluteokobaltsalze: *Aethylendiaminluteokobaltchlorid*, $(Co_2 . 6 C_2H_4N_2H_4) . HCl . 6 H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von 5 g Chloropurpureokobaltchlorid mit 40 ccm Wasser und 5 bis 8 g Aethylendiaminhydrat auf dem Wasserbade. Dasselbe bildet grofse, glänzende, wohl ausgebildete, gelbbraune, gerade abgeschnittene, wahrscheinlich rhombische Prismen, bisweilen von hexagonalem Habitus. Das Salz ist mit intensiv gelbbrauner Farbe in Wasser sehr leicht löslich, concentrirte Lösungen sind fast undurchsichtig. Silbersalze scheiden sofort aus der wässerigen Lösung in der Kälte alles Chlor ab. Die zweiprocentige Lösung giebt folgende Reactionen: mit concentrirter Salpetersäure und concentrirter Salzsäure keine Fällung; mit concentrirter Bromwasserstoffsäure einen röthlichchamois farbenen, aus mikroskopischen, ziemlich kurzen, gerade abgeschnittenen Nadeln bestehenden Niederschlag; mit Jodkaliumlösung keine Fällung; mit festem Jodkalium einen röthlichchamois gefärbten, aus mikroskopischen, langen Nadeln bestehenden Niederschlag; mit Jod in Jodkalium einen dunkelbraunen, kaum krystallinischen Niederschlag oder wenn zuerst 1 Vol. concentrirte Salzsäure zugefügt ist, einen voluminösen, graubraunen, aus mikroskopischen schwarzen oder dunkelbraunen, haarfeinen Nadeln bestehenden Niederschlag; mit Quecksilberchlorid einen chamois gefärbten, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehenden Niederschlag; mit Natriumplatinchlorid einen ledergelben, körnig-krystallinischen, aus mikroskopischen rectangulären Tafeln und gerade abgeschnittenen, häufig stark gestreiften Prismen bestehenden Niederschlag; mit Kaliumplatinchlorür einen chamois gefärbten, aus mikroskopischen, zugespitzten, gezahnten Nadeln rhomboïdaler Tafeln bestehenden Niederschlag; mit Wasserstoffgoldchlorid einen prachtvollen, goldglänzenden, aus flachen, langen Nadeln bestehenden Niederschlag; mit Ferro-

cyankalium einen röthlichchamois gefärbten, aus sehr flachen, mikroskopischen Nadeln bestehenden, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; mit Ferricyankalium auf Zusatz von Salzsäure einen schönen, krystallinischen, glänzend gelbbraunen, aus mikroskopischen, unregelmäfsig ausgebildeten, flintenpfeilförmigen, rhomischen Tafeln bestehenden Niederschlag; mit phosphorsaurem, pyrophosphorsaurem, schwefelsaurem, unterschwefelsaurem Natrium keine Fällung. Das Aethylendiaminluteokobaltchlorid ist ungemein beständig, es scheidet im Gegensatz zu allen Kobaltammoniakverbindungen beim Kochen mit Natron kein schwarzes Kobaltoxydhydrat ab; ebenso scheidet Schwefelammonium daraus nicht augenblicklich schwarzes Schwefelkobalt ab. Auch durch salpetrige Säure wird das Salz nicht verändert. Beim Schütteln der concentrirten Salzlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine orangegelbe Lösung des chlorfreien *Aethylendiaminluteokobalthydrats*, welche stark alkalisch reagirt, Metallsalze fällt, schon in der Kälte Ammoniak aus Ammoniumsalzen austreibt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. *Aethylendiaminluteokobalt-Platinchlorid*, $(Co_2, 6\,C_2H_4N_2H_4)Cl_6 . 3\,PtCl_4 . 12\,H_2O$, wird aus der concentrirten Lösung des Chlorids mit Wasserstoffplatinchlorid erhalten, ist in verdünnter Salzsäure löslich, in kaltem Wasser fast, in Alkohol sogar völlig unlöslich. *Aethylendiaminluteokobalt-Platinchlorür*, $(Co_2, 6\,C_2H_4N_2H_4)Cl_6 . 3\,PtCl_2$, wird aus verdünnter, salzsaurer Lösung in glänzenden, gelbbraunen, rhomboïdalen Tafeln erhalten. Aus heifser Salzsäure umkrystallisirt, sind dieselben grofs, rothbraun und von starkem Glanze. *Aethylendiaminluteokobaltnitrat*, $(Co_2, 6\,C_2H_4N_2H_4)\,6\,NO_3$, entsteht entweder beim Eindampfen des Chlorids mit verdünnter Salpetersäure, oder beim Behandeln von Nitratopurpureokobaltnitrat oder Luteokobaltnitrat mit Aethylendiaminhydrat. Es bildet in Wasser leicht lösliche, ziemlich grofse, meist rectanguläre, jedoch selten gut ausgebildete Tafeln. Die wässerige Lösung giebt dieselben Reactionen wie das Chlorid. — Dichloropraseokobaltsalze des Aethylendiamins: *Dichlorodi-Aethylendiaminkobaltchlorid*, $Cl_4[Co_2, 4\,C_2H_4N_2H_4]Cl_2$, wurde erhalten, indem 20 g Chlorkobalt in 50 ccm Wasser gelöst, 15 ccm Aethylendiaminhydrat in 10 ccm Wasser

hinzugefügt, durch die Lösung sodann einige Stunden Luft geleitet, das Ganze mit 100 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade erhitzt und das dabei sich ausscheidende Salz erst mit Salzsäure, dann mit Alkohol und Aether, zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Das Salz löst sich in weniger als 4 Thln. kaltem Wasser mit etwa derselben Farbe wie grünes Chromchlorid; die Lösung reagirt neutral. In absolutem Alkohol ist es völlig, in Weingeist von 95 Proc. fast ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch ein Gemisch von Aether und Alkohol als smaragdgrüner, krystallinischer Niederschlag gefällt, der aus mikroskopischen 4-, 6-, oder 8 seitigen Prismen besteht, die bald schief abgeschnitten sind, bald in einem oder mehreren Domen endigen. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so durchläuft sie verschiedene Farbennuancen und wird schliefslich dunkelviolett, fast undurchsichtig. Beim Eindampfen hinterläfst sie ein violettes Gummi, welches beim Zusatz von wenig Wasser in ein tief blauviolettes Krystallpulver übergeht. Dieselbe Veränderung scheint die concentrirte Lösung des grünen Salzes schon in der Kälte bei längerem Stehen zu erleiden. Eine 5 procentige Lösung desselben giebt ferner folgende Reactionen: mit concentrirter Salzsäure grofse dunkelgrüne Krystalle des Chlorhydrats; mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ähnliche Krystalle; mit $^1/_4$ normaler Jodkaliumlösung einen dunkelgrünen, krystallinischen Niederschlag; mit concentrirter Salpetersäure grüne Krystalle; mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2) einen smaragdgrünen Niederschlag der Dichloronitrate; mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffsiliciumfluorid keine Fällung; mit Wasserstoffplatinchlorid einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag; mit Kaliumplatinchlorür einen dunkelgrünen krystallinischen, aus mikroskopischen kurzen, schief abgeschnittenen Prismen bestehenden Niederschlag; mit Wasserstoffgoldchlorid einen voluminösen, krystallinischen, zeisiggrünen, in mikroskopischen, kurzen, dicken, gewöhnlich rectangulären Prismen erscheinenden Niederschlag; mit Quecksilberchlorid einen hellmalachitgrünen, silberglänzenden Niederschlag; mit Ferrocyankalium eine blutrothe Lösung; mit Ferricyan-

kalium einen grünen, krystallinischen, aus mikroskopischen, schief abgeschnittenen Nadeln bestehenden Niederschlag; mit Natriumdithionat grüne, aus mikroskopischen, schief abgeschnittenen, bald kurzen, 4seitigen rhomboëderähnlichen, bald langen 6seitigen Prismen bestehende Nadeln; mit Kaliumdichromat gelbgrüne mikroskopische kleine flache Nadeln; mit Jod in Jodkalium einen braunen, krystallinischen Niederschlag; mit Kaliumchromat, Ammoniumoxalat, phosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natrium keine Fällung. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffwasser fällen schwarzes Schwefelkobalt. Natron oder Ammoniak ändern die grüne Farbe des Salzes in eine violettrothe, wahrscheinlich unter Bildung eines basischen Roseosalzes. Ueberschüssiger Silbersalpeter fällt aus der kalt und frisch bereiteten Lösung nur $^1/_3$ des Chlors (2 Atome), woraus geschlossen wird, dafs das metallähnliche Radical der Dichloropraseokobaltsalze 4 Atome Chlor enthält. Beim Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd giebt die wässerige Lösung des Dichlorochlorids alles Chlor als Chlorsilber ab und wird dabei carmoisinroth. Diese Lösung reagirt stark alkalisch, fällt aus Silbersalzen Silberoxyd, zieht Kohlensäure aus der Luft an und treibt schon in der Kälte aus Ammoniaksalzen Ammoniak aus. Sie enthält somit eine starke Base, jedoch nicht die der Dichlorodi-äthylendiaminkobaltsalze, sondern wahrscheinlich die einer Reihe, welche in einem ähnlichen Verhältnisse zu dem Dichlorochlorid steht, wie Roseohydrat zu Chloropurpureochlorid. In der That bleibt die alkalische Lösung bei Neutralisation mit Salzsäure roth; beim Eindampfen aber mit einem Ueberschusse von concentrirter Salzsäure wird sie allmählich graugrün und scheidet schliefslich grünes Dichlorochlorid ab. *Dichlorodi-äthylendiaminkobalt-Quecksilberchlorid*, $Cl_4[Co_2 . 4\,C_2H_4N_2H_4](HgCl_3)_2$, entsteht beim Fällen des Dichlorochlorids (2 g in 50 ccm Wasser gelöst) mit Quecksilberchlorid (3 g in 100 ccm Wasser gelöst) als hellmalachitgrüner, in Wasser fast unlöslicher, eigenthümlicher, silberglänzender, krystallinischer, aus mikroskopischen, farrnkrautähnlichen Aggregaten bestehender Niederschlag. Aus Salzsäure krystallisirt das Salz in dunkelgrünen, millimetergrofsen, scharf ausgebildeten, anscheinend rhombischen Combi-

nationen. *Dichlorodi-äthylendiaminkobalt-Platinchlorid*, $Cl_4[Co_2 . 4C_2H_4N_2H_4] . PtCl_6$, durch Fällen des Dichlorochlorids mit Wasserstoffplatinchlorid erhalten, ist ein hellgrüner, in Wasser nicht ganz, in Weingeist jedoch völlig unlöslicher, aus mikroskopischen, gezahnten, fast farrnkrautähnlichen Blättchen bestehender Niederschlag. — *Dichlorodi-äthylendiaminkobaltnitrat*. $Cl_4[Co_2 . 4C_2H_4N_2H_4]2NO_3$, wurde durch Zusatz von 200 ccm verdünnter Salpetersäure (1 : 2) zu einer Lösung von 2 g des Chlorids in 25 ccm Wasser als smaragdgrüner Niederschlag erhalten, welcher aus mikroskopischen dünnen, rhombischen Tafeln besteht. Die Lösung des Nitrats giebt mit Wasserstoffplatinchlorid dasselbe Doppelsalz wie das Chlorid; von Quecksilberchlorid wird sie erst auf Zusatz von Salzsäure gefällt; Silbernitrat giebt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen wird aber alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden. *Dichlorodi-äthylendiaminkobaltchlorhydrat*, $Cl_4[Co_2 . 4C_2H_4N_2H_4]Cl_2 . 2HCl . 4H_2O$, entsteht beim Fällen der wässerigen Lösung von Chlorkobalt und Aethylendiaminhydrat mit concentrirter Salzsäure; es bildet schön glänzende, dunkel grasgrüne, gewöhnlich rhomboïdale, dichroïtische Tafeln. Bei 100° verliert das Salz Wasser nebst 2 Mol. Chlorwasserstoff und geht dabei ebenso wie beim Behandeln mit Alkohol in das Dichlorid über. Es löst sich leicht mit stark saurer Reaction in kaltem Wasser; aus der wässerigen Lösung scheidet Silbersalpeter in der Kälte 4 Atome Chlor als Chlorsilber ab. Durch die Existenz dieser Verbindung zeigt sich eine merkwürdige Aehnlichkeit zwischen dem hexavalenten Kobaltdoppelatom und dem tetravalenten Platinatom. Beide enthalten vier Valenzen von der Art, daſs die damit verbundenen Chloratome nicht durch Silbersalze in der Kälte abgeschieden werden. Zwei derselben sind auſserdem in beiden Fällen von der Beschaffenheit, daſs die damit verbundenen Chloratome noch je 1 Mol. Chlorwasserstoff binden können. Während aber das Platinchlorid erst bei gleichzeitiger Zersetzung diesen Chlorwasserstoff abgiebt, verliert das Aethylendiaminpraseochlorid denselben schon bei 100°. Ebenso verhält sich auch eine entsprechende Verbindung von *Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid* mit Chlorwasser-

stoff, die sich unter ähnlichen Verhältnissen wie das Kobaltsalz bildet. *Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorhydrat*, $Cl_4[Rh_2 . 4 Pyr.]Cl_2 . 2 HCl . 4 H_2O$, entsteht beim Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Dichlorochlorids. Dabei scheidet sich sofort das neutrale Chlorid in flachen, blafsgelben Nadeln ab. Läfst man den Niederschlag desselben einige Wochen unter der Flüssigkeit stehen, verändert er sich in die rein tiefgelben, glänzenden Krystalle des Chlorhydrats, welche unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete, vielflächige, mono- oder trikline Combinationen erscheinen. Dieses eigenthümliche Chlorhydrat zeigt ganz besonders, dafs die Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze als Analoga der Aethylendiaminpraseosalze aufzufassen sind.

M. Delacre[1]) untersuchte, zur Aufklärung des Verlaufes der Bildung von Trimethylcarbinol aus Zinkmethyl und Acetylchlorid und zur Prüfung der beiden verschiedenen Interpretationen dieser Synthese, die Einwirkung von *Acetonen* auf *Organozinkverbindungen*, und zwar von *Benzophenon* auf *Zinkäthyl* und *Zinkmethyl*. Benzophenon wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Zinkäthyl ein, wohl aber bei Wasserbadtemperatur unter Entweichen eines Gases (wahrscheinlich von Aethylen). Die Reaction verläuft nur sehr langsam. Das Product wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt, der unlösliche Theil aus Petroleumäther umkrystallisirt und so eine Verbindung in weifsen, atlasglänzenden, bei 66 bis 67° schmelzenden Büscheln erhalten, deren Zusammensetzung der des *Benzhydrols*, $(C_6H_5)_2CHOH$, entsprach. Hiernach verläuft die Einwirkung des Benzophenons auf Zinkäthyl ganz analog der von Chloral auf Zinkäthyl. — Zinkmethyl wirkt im fertigen Zustande auf Benzophenon nicht ein, wohl aber bei Anwendung eines Gemisches von Zinkkupfer und Jodmethyl. 10 g Benzophenon, 30 g Jodmethyl und 30 g Zinkkupfer wurden einige Tage auf Wasserbadtemperatur erhitzt und das Product abwechselnd mit saurem Wasser und Aether extrahirt. Der Aetherauszug hinterliefs beim Verdunsten eine Krystallmasse, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, glänzende, bei

[1]) Belg. Akad. Bull. [3] 18, 705.

170 bis 171° schmelzende Prismen darstellte, und welche durch die Analyse als *Benzopinakon* identificirt wurde. Durch Einwirkung von Acetylchlorid wurde es leicht in das bei 176° schmelzende, in seideglänzenden Büscheln krystallisirende *Benzopinakolin* übergeführt.

A. Polis[1]) stellte *Zinntetraphenyl* dar durch Erhitzen von 500 g Zinnnatriumlegirung (mit 25 Proc. Natriumgehalt) mit 600 g Brombenzol, unter Zusatz von 25 ccm Essigäther. Die Reactionsmasse wurde in Benzol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, das so erhaltene Zinntetraphenyl verschiedentlich aus Benzol, schliefslich aus Aether und Chloroform umkrystallisirt. Das *Zinntetraphenyl*, $Sn(C_6H_5)_4$, bildet dünne, farblose, bei 225 bis 226° schmelzende, über 420° siedende Prismen, welche in heifsem Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol und Aether schwer, in Petroläther unlöslich sind. An der Luft verbrennt die Verbindung unter Ausscheidung von Zinnoxyd. Nach Messungen von Düsing bildet das Zinntetraphenyl farblose, meist langprismatische Krystalle des tetragonalen Systems, welche mit denen des Silicium- und des Bleitetraphenyl isomorph sind. Das Axenverhältnifs beträgt $a : c = 1 : 0,3893$. Beobachtet wurden nur (111) und (100). Eine Spaltbarkeit war bei den Krystallen des Zinntetraphenyls nicht zu bemerken. Durch Brom wird das Zinntetraphenyl in das schon von Aronheim[2]) dargestellte *Zinnphenyldibromid* übergeführt, welches im Vacuum unzersetzt destillirbar ist und bei 42 mm Druck gegen 230° siedet. Die Einwirkung des Chlors auf das Zinntetraphenyl verläuft in gleicher Weise, wohingegen Jod nicht auf dasselbe einwirkt.

E. Paternò und A. Peratoner[3]) veröffentlichten Versuche zur Darstellung von *Titanäthyl*. Sie erhielten durch Einwirkung von Titantetrachlorid auf Zinkäthyl, welches durch Schnee und Kochsalz stark abgekühlt war, ein festes, braunes Product, welches die Verbindung $TiCl_4 . 2Zn(C_2H_5)_2$ vorstellte. Diese Verbindung wurde durch Wasser heftig zersetzt, wobei sich

---

[1]) Ber. 1889, 2915. — [2]) JB. f. 1878, 862 f. — [3]) Ber. 1889, 467; Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 146.

eine ölige Substanz abschied, welche durch fractionirte Destillation in einen bei 120 bis 130° und einen bei 220 bis 270° siedenden Antheil getrennt werden konnte, während das Rohproduct von 120 bis 300° überging. Der niedrig (bei 120 bis 130°) siedende Antheil wurde als *Octan*, C_8H_{18}, erkannt. Die Analyse der bei 220 bis 230° siedenden Fraction machte es wahrscheinlich, dafs dieselbe ein Gemisch von Titanäthyl und Octan war. Hieraus ist die Folgerung berechtigt, dafs bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Titantetrachlorid, wenngleich der gröfsere Theil eine tiefe Umwandlung erleidet, sich doch eine titanhaltige organische Verbindung, wahrscheinlich sogar Titantetraäthyl bildet. Diese Verbindung, deren Siedepunkt bei circa 270° liegt, mufs sehr wenig beständig sein und sich im isolirten Zustande unter gewöhnlichem Druck nicht destilliren lassen.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

J. Ville [1]) hat Seine Untersuchung [2]) über *Dioxyphosphinsäuren* fortgesetzt. Er fand, dafs, ebenso wie das Benzaldehyd, sich auch andere Aldehyde mit unterphosphoriger Säure verbinden und auf diese Weise in Dioxyphosphinsäuren übergehen. *Dioxyönanthylphosphinsäure*, $(C_6H_{13}CHOH)_2POOH$, bildet weifse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, gegen 160° schmelzende, durchsichtige Blättchen von stark saurer Reaction, welche, über den Schmelzpunkt erhitzt, sich zersetzen unter Bildung von Oenanthaldehyd und Phosphorwasserstoff. Die Säure ist eine dreiatomige einbasische Säure und giebt mit Basen wohl definirte, gut krystallisirende Salze. Auf Kupfersulfat- und ammoniakalische Silberlösung wirkt die Säure nicht reducirend. Bei der Destillation mit Mangansuperoxyd und Wasser giebt sie Oenanthol, mit Schwefelsäure auf 135° erhitzt gleichfalls Oenanthaldehyd, neben

---

[1]) Compt. rend. 109, 71. — [2]) JB. f. 1888, 2228 ff.

phosphoriger Säure. Das *Baryumsalz*, $[(C_6H_{13}CHOH)_2POO]_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in kleinen, mikroskopischen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet kleine, durchsichtige Blättchen; das *Bleisalz* zu Warzen vereinte Kryställchen. Die *Diacetylverbindung* (*Diönanthyloxacetylphosphinsäure*), $(C_6H_{13}CHOC_2H_3O)_2POOH$, entsteht beim Behandeln der Dioxyönanthylphosphinsäure mit Acetylchlorid und zwar in gelblichweifsen, feinen, strahligen, bei 94° schmelzenden, in Alkohol und Aether löslichen, in Wasser unlöslichen mikroskopischen Nadeln. *Dioxyisoamylphosphinsäure*, $(C_4H_9CHOH)_2POOH$, krystallisirt in weifsen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen, gegen 160° schmelzenden, mikroskopischen, hexagonalen Blättchen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Säure unter Bildung von Isovaleraldehyd und Phosphorwasserstoff. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure sowie Kochen mit Mangansuperoxyd und Wasser verhält sich die Säure ganz analog der Dioxyönanthylphosphinsäure. Sie ist eine dreiatomige einbasische Säure und giebt mit Basen wohl definirte Salze. Das *Baryumsalz*, $[(C_4H_9CHOH)POO]_2Ba . H_2O$, krystallisirt in in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen krystallinischen Krusten oder feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in Blättchen, das *Bleisalz* in Krystallwärzchen. Die *Diacetylverbindung* (*Diisoamyloxacetylphosphinsäure*), $(C_4H_9CHOC_2H_3O)_2POOH$, durch Behandeln der Dioxyisoamylphosphinsäure mit Acetylchlorid dargestellt, ist eine dicke, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, syrupartige Masse, welche sich beim Behandeln mit Wasser oder Alkali leicht verseift. Analoge Verbindungen wurden durch Behandeln von Cumin- resp. Salicylaldehyd mit unterphosphoriger Säure erhalten: *Cuminaldehyd* giebt eine weifse, aus Krystallwärzchen bestehende Verbindung, *Salicylaldehyd* einen schwachgefärbten, erdigen Körper. Von beiden Säuren wurden die Baryumsalze dargestellt. Hiernach vereinigen sich die Aldehyde direct mit unterphosphoriger Säure unter Bildung dreiatomiger einbasischer Säuren, der Dioxyphosphinsäuren von der allgemeinen Formel $(RCHOH)_2POOH$. Diese Säuren sind ohne reducirende Wirkung auf ammoniakalisches Silbernitrat wie auf Kupfersulfat

und haben die Neigung, unter Rückbildung des Aldehyds, von dem sie abstammen, sich zu zersetzen.

Orme Masson und J. B. Kirkland [1]) haben im Anschluſs an die früheren Untersuchungen von L. Dobbin und O. Masson [2]) über die Einwirkung der Halogene auf Salze des Trimethylsulfins und des Tetramethylammoniums die Einwirkung von *Brom* und *Chlor* auf *Salze* des *Tetraäthylphosphoniums* studirt. Auf Tetraäthylphosphoniumjodid wirkt Brom unter starker Hitzeentwickelung und ganz denselben Erscheinungen ein, wie auf das Trimethylsulfinjodid und Tetramethylammoniumjodid unter Bildung von orangerothen Krystallen von *Tetraäthylphosphoniumdibromjodid*, $P(C_2H_5)_4JBr_2$. Mit wässerigem Ammoniak giebt das Tetraäthylphosphoniumdibromjodid einen schwarzen, explosiven Körper; bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas aber ein *Additionsproduct* von der Formel $P(C_2H_5)_4JBr_2 . 2NH_3$. Das Tetraäthylphosphoniumjodid hat das Bestreben noch mehr als zwei Atome Brom aufzunehmen, vielleicht existirt eine Verbindung $P(C_2H_5)JBr_4$, dieselbe ist jedenfalls sehr unbeständig und konnte nicht isolirt werden. Die wahrscheinlich das Tetraäthylphosphoniumtetrabromjodid vorstellende Verbindung bildete einen glänzend rothen, festen Körper, der aber an der Luft langsam Brom verlor. — Chlor wirkt auf Tetraäthylphosphoniumjodid unter starker Hitzeentwickelung und unter Bildung eines anfangs braunen und später gelb werdenden Körpers. Vollzieht sich die Einwirkung bei 70°, so wird eine rothe Flüssigkeit erhalten, welche zu dunkelgelben Krystallen erstarrt. Diese Verbindung ist *Tetraäthylphosphoniumtetrachlorjodid*, $P(C_2H_5)_4JCl_4$. Dasselbe verliert langsam Chlor an der Luft und wird unter Chlorabgabe beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol zersetzt unter Bildung von *Tetraäthylphosphoniumdichlorjodid*, $P(C_2H_5)_4JCl_2$, welches in gelben Krystallen erhalten wird. Tetraäthylphosphoniumbromid wird bei der Einwirkung von Bromdampf bei 110° in *Tetraäthylphosphoniumheptabromid*, $P(C_2H_5)_4Br_7$, übergeführt, welches in scharlachrothen Krystallen erhalten wird. Das Heptabromid ist an der

[1]) Chem. Soc. J. 55, 126. — [2]) JB. f. 1885, 1169 ff.; f. 1886, 698 ff.

Luft nicht beständig und ebenso verliert es einen Theil seines Bromgehaltes beim Behandeln mit Alkohol unter Bildung von *Tetraäthylphosphoniumtribromid*, $P(C_2H_5)_4Br_3$, welches rothe Krystalle bildet. Dies Tribromid ist dem Dibromjodid sehr ähnlich, giebt aber mit Ammoniak kein Additionsproduct. Von dem Trimethylsulfin und dem Tetramethylammonium konnten keine festen Tribromide erhalten werden, sie gaben nur unbeständige rothe flüssige Verbindungen. Tetraäthylphosphoniumchlorid absobirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor, die Reaction verläuft aber besser bei 105 bis 110°. Es entsteht dann eine gelbe krystallinische Masse von *Tetraäthylphosphoniumtrichlorid*, $P(C_2H_5)_4Cl.Cl_2$, welche an der Luft zerfliefst und von Wasser und Alkohol unter Zurückbildung von Tetraäthylphosphoniumchlorid zersetzt wird. Das Bestreben, ein höheres Chloradditionsproduct zu bilden als das Trichlorid, scheint nicht vorhanden zu sein. Auf Tetraäthylphosphoniumsulfat wirkt Brom je nach der Temperatur verschieden ein. Bei 110° wurde eine *rothe, feste Verbindung* erhalten, von der Zusammensetzung $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4Br_{12}$, welche dem oben erwähnten Heptabromid entspricht und demselben im Aussehen, Unbeständigkeit an der Luft, Zersetzung durch Alkohol gleicht. Die Zersetzung durch Alkohol geht hier unter Bildung von Tetraäthylphosphoniumtribromid vor sich, und es ist hierbei bemerkenswerth, dafs das Phosphorradical nicht die Schwefelsäuregruppe, sondern das Brom zurückhält. Bei der Einwirkung von Brom auf *Tetraäthylphosphoniumsulfat* bei gewöhnlicher Temperatur wurde sehr viel mehr Brom absorbirt und eine rothe Flüssigkeit erhalten, deren Analyse zu der Formel $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4Br_{22}$ führte. Es blieb aber zweifelhaft, ob hier eine bestimmte Verbindung vorlag oder ob nur die äufserste Grenze der Bromabsorption erreicht war. Diese rothe Flüssigkeit verliert beim Durchleiten von trockener Luft rasch Brom und geht in die feste Verbindung über, aber die Zersetzung bleibt auch hier noch nicht stehen, und ein bromirtes Sulfat von der Beständigkeit des Tribromids oder des Dibromjodids konnte nicht erhalten werden. Chlor wird von dem Tetraäthylphosphoniumsulfat viel weniger leicht und in geringerer Menge absorbirt als Brom. Es entsteht bei 130° eine

gelbe Flüssigkeit, welche zu einer gelben *Verbindung* von der Formel $[P(C_2H_5)_4]SO_4Cl_4$ erstarrt, die mit der Verbindung $P(C_2H_5)_4Cl.Cl_2$ correspondirt. Dieses Chlorsulfat löst sich unter Aufbrausen (Chlorabgabe) in Wasser, zerfliefst an der Luft und entwickelt beim Durchleiten von Luft langsam Chlor. Hiernach verhält sich das Tetraäthylphosphoniumsulfat anscheinend gegen Brom wie das Bromid gegen Brom und gegen Chlor, wie das Chlorid gegen Chlor, sowohl was die Zusammensetzung, als auch was das Aussehen und die Eigenschaften der gebildeten Verbindungen anlangt.

Dieselben[1]) veröffentlichten eine Methode zur Darstellung von *Salzen des Triäthylsulfins*, *Tetraäthylphosphoniums* und *analoger Basen.* Zur Darstellung von Triäthylsulfinverbindungen wird Schwefel mit Jodäthyl im Verhältniss von $S:3C_2H_5J$ im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 180° erhitzt, wobei die Reaction nach der Gleichung $S + 3C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J_3$ verläuft. Das Product wird unter Wasser durch Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $S(C_2H_5)_3J_3 + H_2S = S(C_2H_5)_3J + 2HJ + S$ zersetzt und die Flüssigkeit dann nach dem Abgiefsen von dem ausgeschiedenen Schwefel mit überschüssigem Silberoxydhydrat behandelt. Man kann auf diese Weise Triäthylsulfinhydroxyd erhalten, welches durch Neutralisation mit den Säuren (Jodwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure etc.) in die entsprechenden Salze übergeführt wird. Auf gleiche Weise können auch bei Anwendung von Selen an Stelle von Schwefel *Triäthylselensalze* dargestellt werden. Zur Darstellung der Salze des Tetraäthylphosphoniums wird Phosphor mit Jodäthyl im Verhältnifs von $2P:7C_2H_5J$ im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 180° erhitzt, wobei die Reaction nach der Gleichung $2P + 7C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J_3 + P(C_2H_5)_3J_4$ verläuft. Das überschüssig angewandte Jodäthyl kann danach durch Destillation aus dem Wasserbade zurückgewonnen werden. Das Product wird dann unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, ein Vorgang, welcher durch die beiden Gleichungen $P(C_2H_5)_4J_3 + H_2S = P(C_2H_5)_4J + 2HJ + S$ und

[1]) Chem. Soc. J. **55**, 137.

$P(C_2H_5)_3J_4 + H_2S + H_2O = P(C_2H_5)_3O + 4HJ + S$ ausgedrückt werden kann. Hiernach wird die klare saure Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und mit Silberoxyd + Wasser behandelt, wobei Tetraäthylphosphoniumhydroxyd erhalten wird, welches dann in die entsprechenden Salze überzuführen ist. Das Triäthylphosphinoxyd, welches zugleich entsteht, verschwindet meist wegen seiner grofsen Flüchtigkeit. Besser verfährt man noch, wenn man nach der Reduction mittelst Schwefelwasserstoff den vorhandenen Ueberschufs dieses Gases durch einen Kohlensäurestrom entfernt und die Tetraäthylphosphoniumjodid nebst Jodwasserstoffsäure enthaltende Lösung unter Erwärmen mit Alkali sättigt. Das Tetraäthylphosphoniumjodid, welches als ölige Schicht auf der Alkalilauge schwimmt, wird von dieser getrennt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Norman Collie[1]) berichtete über einige *Tribenzylphosphinoxydverbindungen.* Beim Behandeln einer Lösung von Tribenzylphosphinoxyd in concentrirter Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure wurde eine *Trinitroverbindung* erhalten von der Formel $(C_7H_6NO_2)_3PO$, in Form einer weifsen, amorphen Substanz, welche gegen 100° schmilzt und bei weiterem Erhitzen plötzlich verbrennt. Chromsäure verändert diese Trinitroverbindung nicht; durch alkalische Kaliumpermanganatlösung wird sie aber oxydirt, unter Bildung von Phosphorsäure und p-Nitrobenzoësäure. Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wird die Trinitroverbindung wahrscheinlich zu einer Triamidoverbindung reducirt, welche aber in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte. Dieselbe bildet anscheinend keine Salze und besitzt demnach keinen basischen Charakter. Schwefelsäure allein wirkt unter 100° auf Tribenzylphosphinoxyd nicht ein, beim Zusatz von Wasser zu der schwefelsauren Lösung wird vielmehr das Phosphinoxyd unverändert zurückerhalten. Wird aber Tribenzylphosphinoxyd mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 bis 170° erhitzt, so entsteht eine *Sulfosäure* von der Formel $(C_7H_6SO_3H)_3PO$, welche beim Verdunsten im Vacuum zu einer halbkrystallinischen

---

[1]) Chem. Soc. J. 55, 223.

Masse erstarrt. Ihr *Baryumsalz*, $[(C_7H_6SO_3)_2Ba(C_7H_6SO_3H)]PO$, krystallisirt nicht, ist in Wasser löslich. Das *Silbersalz* ist ein flockiger, weifser Niederschlag; das *Kupfersalz* ist von grüner Farbe und in Wasser löslich. Wie die Nitroverbindung, wird auch die Sulfosäure nicht durch Chromsäure oxydirt, wohl aber durch alkalische Kaliumpermanganatlösung, wobei wahrscheinlich p-Sulfobenzoësäure entsteht, welche aber mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte. Beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure wird Tribenzylphosphinoxyd nicht verändert, wird aber trockenes Salzsäuregas über fein gepulvertes Tribenzylphosphinoxyd geleitet, so wird es absorbirt und in eine *Verbindung* $(C_7H_7)_3PO.3HCl$ verwandelt, welche beim Erhitzen und beim Kochen mit Wasser wieder in ihre Componenten zerfällt. Mit Bromwasserstoffsäure wird eine ähnliche Verbindung erhalten. *Acetylchlorid* vereinigt sich mit einer Lösung von Tribenzylphosphinoxyd in Essigsäure zu der *Verbindung* $(C_7H_7)_3PO.CH_3COCl$, welche wie die Salzsäureverbindung beim Erhitzen und beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge wieder zerfällt.

G. W. Blythe[1]) giebt im Anschlufs an Seine Notiz[2]) über die Darstellung von *Alkarsin* (*Acetylarsenid*) folgende Gleichungen: 1. $6C_2H_3OCl + Zn_3As_2 = 2As(C_2H_3O)_3 + 3ZnCl_2$; 2. $As(C_2H_3O)_3 + 3H_2O = AsH_3 + 3C_2H_4O_2$; 3. $As(C_2H_3O)_3 + 3O = As(C_2H_3O_2)_3$, die erste seine Bildung, die zweite seine Zersetzung durch Wasser und die dritte seine Verbindung mit Sauerstoff zu Arsenacetat betreffend.

A. Michaelis[3]) berichtete im Verfolg Seiner Untersuchungen[4]) über die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe gemeinsam mit A. Marquardt über die Darstellung *aromatischer Wismuthverbindungen*. Die schon von Michaelis und Polis[5]) beschriebene Darstellung des *Wismuthtriphenyls* wurde dahin abgeändert, dafs 500 g reines Wismuth in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt, dann

---

[1]) Chem. News 59, 312 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1888, 2234. — [3]) Ann. Chem. 251, 323. — [4]) JB. f. 1882, 1055 f.; f. 1884, 1361 ff.; f. 1885, 1618 bis 1628 und 1629 ff.; f. 1886, 1612 und 1614 bis 1619; f. 1887, 1921 bis 1925 und 1933 bis 1937; f. 1888, 2201 ff. — [5]) JB. f. 1887, 1924 f.

50 g Natrium in kleinen Stücken zugegeben und die so erhaltene Wismuthnatriumlegirung, fein gepulvert, mit dem gleichen Gewicht Brombenzol unter wiederholtem Zusatz von Essigäther 50 Stunden lang auf 160° erhitzt wurde. Dann wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Benzol gewaschen und nunmehr die gesammte Flüssigkeitsmenge aus dem Wasserbade destillirt, so lange Benzol überging. Das überschüssige Brombenzol wurde nun nicht im luftverdünnten Raume, sondern mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand mit Chloroform extrahirt und, nachdem das überschüssige Chloroform abgedunstet, aus dem Rückstand durch Zusatz von absolutem Alkohol das Wismuthtriphenyl abgeschieden. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Chloroform unter wiederholter Behandlung mit Thierkohle gereinigt. Es ist leicht löslich in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und krystallisirt aus all diesen Lösungsmitteln in langen, farblosen Prismen. Auch in kaltem Eisessig ist es löslich, von heifsem wird es zersetzt. In Alkohol löst es sich in der Kälte schwer, in der Hitze leichter und krystallisirt daraus meist in Nadeln, zuweilen auch in kleinen Tafeln, welche mit den prismatischen Krystallen keine Aehnlichkeit haben. Demnach ist das *Wismuthtriphenyl* dimorph, indem es in zwei nicht auf einander zurückführbaren Modificationen des monoklinen Systems krystallisirt. Nach Untersuchungen von Arzruni bildet die erste Modification die beim Krystallisiren aus Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Chloroform erhalten wird, dünne, langsäulenförmige monosymmetrische Krystalle, mit einer Längenausdehnung senkrecht zur Symmetrieebene; sie zeigen zwei Querflächen, deren Neigung zu einander 109° 40′ resp. 70° 40′ beträgt und gerundete Endigungen, weshalb das Axenverhältnifs nicht bestimmbar war. Die Ebene der optischen Axen, welche wahrscheinlich symmetrisch gelegen sind, steht senkrecht zur Symmetrieebene und fast normal zu einer der beiden Querflächen, jedoch gegen den spitzen Winkel (wahren Winkel 70° 40′) etwas geneigt. Die zweite Modification, welche anscheinend entsteht, wenn die alkoholische Lösung noch etwas Brombenzol enthält, bildet dünne, monosymmetrische tafelförmige Krystalle, von einem Prisma (110) und einer Querfläche

(001) begrenzt. Die Neigungen betragen (110):(1$\bar{1}$0) = 100° 22'; (110):(001) = 73° 43'. Die Symmetrieebene halbirt den spitzen Winkel des Prisma's, ihr parallel liegt die Ebene der optischen Axen, von denen eine durch (001) fast in der Mitte des Gesichtsfeldes austritt. Die prismatische Modification des Wismuthtriphenyls schmilzt bei 78°, die tafelförmige bei 75°. Das spec. Gewicht ist 1,5851 bei 20°. Concentrirte Salzsäure verwandelt das Wismuthtriphenyl leicht und glatt in Benzol neben Wismuthchlorid. Gegen organische chlorhaltige Verbindungen ist dagegen das Wismuthtriphenyl viel beständiger. Wird Chloroform mit dem letzteren im geschlossenen Rohr erhitzt, so ist es bei 100° noch unverändert, dagegen bei 150° vollständig zersetzt. Ebenso wird auch Benzylchlorid bei 150° von Wismuthtriphenyl zersetzt. *Diphenylwismuthbromid*, $(C_6H_5)_2BiBr$, entsteht als gelber Niederschlag beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Wismuthtriphenyl mit einer eben solchen von Bromwismuth. Aus Chloroform krystallisirt es in gelben, bei 157 bis 158° schmelzenden, warzenförmig geordneten Krystallen; in Aether ist es unlöslich, durch Alkohol wird es in ein Oxybromid übergeführt. Wird die alkoholische Lösung mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sich in überschüssigem Schwefelammonium wieder löst. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich schwarzes Schwefelwismuth ab. Wahrscheinlich bildet sich zuerst das dem Bromid entsprechende *Sulfid* $[(C_6H_5)_2Bi]_2S$, welches sich in Benzol und Schwefelwismuth nach der Gleichung $[(C_6H_5)_2Bi]_2S + 2H_2S = 4C_6H_6 + Bi_2S_3$ zersetzt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung des Diphenylwismuthbromides mit Ammoniak entsteht ein sehr schnell in Wismuthhydroxyd und Wismuthphenyl zerfallender weisser Niederschlag: $3(C_6H_5)_2BiOH = 2(C_6H_5)_3Bi + Bi(OH)_3$. Durch Zusammenbringen der kalten Lösungen von Wismuthtriphenyl und Chlorwismuth in Eisessig oder Essigäther tritt anscheinend das Chlorid $(C_6H_5)_2BiCl$ auf, welches aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. *Triphenylwismuthdichlorid*, $(C_6H_5)_3BiCl_2$, schon von Michaelis und Polis (l. c.) dargestellt, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Wismuthtriphenyl in Petroleumäther. Aus einem Gemisch von Chloroform

oder Benzol und Alkohol krystallisirt es in langen, schmalen, lebhaft glänzenden, bei 141,5° schmelzenden Prismen. *Triphenylwismuthdibromid*, $(C_6H_5)_3BiBr_2$, durch Zusatz einer Bromlösung zu einer ätherischen Wismuthtriphenyllösung erhalten, bildet lange, nadelförmige, schwach gelbgefärbte, bei 122° schmelzende Krystalle, die sich am Lichte unter theilweiser Zersetzung leicht bräunen. Das Triphenylwismuthdichlorid und -dibromid lassen sich leicht wieder in Wismuthtriphenyl überführen durch Behandeln ihrer Lösung in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelammonium: $(C_6H_5)_3BiBr_2 + (NH_4)_2S = (C_6H_5)_3Bi + 2NH_4Br + S$, oder Schwefelwasserstoff, wobei aber das gebildete Wismuthtriphenyl leicht zersetzt wird unter Abscheidung von Schwefelwismuth. *Triphenylwismuthnitrat*, $(C_6H_5)_3Bi(NO_3)_2$, entsteht beim Behandeln der alkoholischen Lösung des obigen Chlorides oder Bromides mit Silbernitrat; es bildet farblose, in Alkohol schwer, in Chloroform und Benzol leicht lösliche, beim Erhitzen unter Verpuffung sich zersetzende Nadeln. Durch Salzsäure wird das Nitrat wieder in das Chlorid übergeführt. *Basisches Triphenylwismuthcarbonat*, $(C_6H_5)_3BiO \cdot xCO_2$, bildet sich beim Behandeln der alkoholischen Lösung des Bromides mit alkoholischer Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure in die vom entstandenen Bromnatrium abfiltrirte Lösung. Es stellt ein amorphes, weifses, in Chloroform und heifsem Alkohol schwer lösliches Pulver vor, welches frei von Halogen ist. Ein Sulfat liefs sich auf analoge Weise in krystallisirter Form nicht erhalten. — *p-Wismuthtritolyl*, $(C_6H_4CH_3)_3Bi$, wird durch 50stündiges Erhitzen von p-Bromtoluol mit Wismuthnatrium unter Zusatz von Essigäther auf 180 bis 200° dargestellt. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther und heifsem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt in langen, farblosen, flachen, bei 120° schmelzenden Prismen. Concentrirte Salzsäure führt es schon bei gelinder Wärme in Toluol und Wismuthchlorid über. *Tritolylwismuthdichlorid*, $(C_6H_4CH_3)_3BiCl_2$, ganz analog der Phenylverbindung dargestellt, krystallisirt in weifsen, bei 147° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und heifsem Alkohol leicht, in Aether, Petroleumäther und kaltem Alkohol schwer löslichen Nadeln. *Tritolylwismuthdibromid*, $(C_6H_4CH_3)_3BiBr_2$, entsteht auf Zusatz

einer Lösung von Brom in Petroleumäther zu einer gleichen Lösung von Wismuthtritolyl; es bildet glänzende, gelbe, bei 111 bis 112° schmelzende Nadeln. *Tritolylwismuthnitrat*, $(C_6H_4CH_3)_3Bi(NO_3)_2$, zeigt, analog der Phenylverbindung dargestellt, in Alkohol schwer, in Chloroform leicht lösliche, beim Erhitzen ohne zu schmelzen verpuffende, glänzende Nadeln oder Blättchen. — *Wismuthtrixylyl*, (1, 3, 4) $[C_6H_3(CH_3)_2]_3Bi$, wird ebenso wie die Phenyl- und Tolylverbindung dargestellt, unter Anwendung von 1, 3, 4 Bromxylol; es bildet ein nur langsam erstarrendes Oel. Aus Chloroform und Alkohol krystallisirt es in feinen, weissen, verfilzten, bei 175° schmelzenden, in Chloroform und Benzol leicht, in Aether und heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer löslichen Nadeln; concentrirte Salzsäure zersetzt es schon in der Kälte. Auch die Xylolverbindung addirt zwei Atome Chlor oder Brom, jedoch anscheinend nicht mehr so leicht wie die niederen Homologen. *Trixylylwismuthdichlorid*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_3BiCl_2$, der entsprechenden Phenyl- und Tolylverbindung analog bereitet, bildet bei 161° schmelzende, kleine, glänzende Prismen. *Trixylylwismuthdibromid*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_3BiBr_2$, der Tolylverbindung entsprechend dargestellt, krystallisirt aus Benzol und Alkohol in feinen, bei 117° schmelzenden Nadeln. — Am Schlufs der Abhandlung werden die Eigenschaften der tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe tabellarisch zusammengestellt.

	Krystall-form	Schmelz-punkt	Specifisches Gewicht	Schmelz-punkt des Dichlorids
$(C_6H_5)_3N$	monoklin	127°		existirt nicht
$(C_6H_5)_3P$	monoklin	79°	1,1940	ölig
$(C_6H_5)_3As$	triklin	59°	1,3060	171°
$(C_6H_5)_3Sb$	triklin	48°	1,4998	143°
$(C_6H_5)_3Bi$	monoklin monoklin	78° 75°	1,5851	140°
$(C_6H_4CH_3)_3As$		145°		214°
$(C_6H_4CH_3)_3Sb$		127,5°		156,5°
$(C_6H_4CH_3)_3Bi$		120°		147°
$[C_6H_3(CH_3)_2]_3Bi$ . . .		175°		161°

Alkaloïde; Bitterstoffe.

a) Alkaloïde.

K. Tamba[1]) bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse von *Morphin*, *Thebaïn*, *Narcotin*, *Narceïn*, *Strychnin*, *Brucin*, *Colchicin* und *Veratrin*, sowie von *Atropinsulfat*, *Morphinsulfat* und *Strychninnitrat* in absolutem Aether. Die genannten Salze sind danach in diesem keineswegs ganz unlöslich.

Aus einer längeren Abhandlung von E. Höfinghoff[2]), betitelt: „Krystallographisch-optische Untersuchung einiger organischer Körper" sei hier das Folgende angeführt: *Jodwasserstoffsaures Caffeïdin*, $C_7H_{12}N_4O.HJ$, bildet gewöhnlich tafelförmig entwickelte Krystalle des triklinen Systems mit den Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\check{P}\infty$, $0P$, $\infty'P$, $^1/_2{}'\check{P}_{,}\infty$, $,P$, dem Axenverhältnifs 0,88394 : 1 : 1,29735 und den Axenwinkeln $\alpha = 83^0\,18'\,24''$, $\beta = 93^0\,37'\,26''$, $\gamma = 113^0\,13'\,42''$. *Caffeïdinplatindoppelchlorid*[3]), von der Zusammensetzung $(C_7H_{12}N_4O)_2.H_2PtCl_6.4H_2O$, krystallisirt in orangerothen, ebenfalls triklinen Tafeln, welche sich indessen bei der Prüfung im polarisirten Licht durchgängig als Zwillinge erwiesen, nach dem Gesetz: Drehungsaxe die Hauptaxe, Zusammensetzungsebene das Makropinakoïd; dieselben zeigten die Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\check{P}\infty$, $0P$, $\infty P'$, $\infty'P$, $'\bar{P}_{,}\infty$, $,\check{P}'\infty$, das Axenverhältnifs 0,8100 : 1 : 0,6214 und die Axenwinkel $\alpha = 88^0\,23'\,22''$, $\beta = 118^0\,31'\,25''$, $\gamma = 96^0\,2'\,29''$. — Das *Platindoppelsalz des α-Homobetaïns*[4]), $\left[{}^{CH_3}_{COOH}{>}CH{-}N(CH_3)_3Cl\right]_2.PtCl_4$, stellte morgenrothe, monokline Krystalle vor, an denen die Flächen $\infty P\infty$, $\infty P\infty$, ∞P, $\infty P2$, $\infty P2$, $+P$, $+2P2$, $+2P2$ und $P\infty$ be-

---

[1]) Chem. Centr. 1889, II, 767; nach Mitth. pharm. Inst. Erlangen, 2. Heft, 283. — [2]) Zeitschr. Naturw. 62, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1889, II, 249. — [3]) Schmidt und Biedermann, JB. f. 1881, 907. — [4]) Brühl, JB. f. 1876, 682; Schmidt und Weifs, JB. f. 1887, 788; Weifs, Zeitschr. Naturw. 60 (1887), 221 ff.

obachtet wurden; $a:b:c$ ergab sich = 0,84558 : 1 : 0,74622, $\beta = 74^0 18' 34''$. Das *Platindoppelchlorid des β-Homobetaïns* [1]) $[COOH-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3Cl]_2 . PtCl_4$, bildete rothe, gleichfalls monokline Krystalle; diese zeigten zum Theil Zwillingsbildung, entweder nach dem Orthopinakoïd, oder nach dem Klinodoma; als Flächen traten auf: ∞P∞, ∞P, +P∞, −P∞, P∞, 0P, +2P2, −2P2, −P; das Axenverhältniſs war 1,3484 : 1 : 1,0659; $\beta = 88^0 45' 3''$. — *Trimethylaminäthylenbromid*, $(CH_3)_3N(C_2H_4Br)Br$ [2]), krystallisirte in monoklinen Tafeln der Combination ∞P∞, ∞P∞, 0P, P∞, −P∞, +P∞, mit dem Axenverhältniſs 0,8478 : 1 : 0,86958 und dem Winkel $\beta = 71^0 2' 7''$. — *Berberinchloroform*, $C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3$ [3]), bildete trikline, dicke Tafeln, die von ∞P̄∞, ∞P̆∞, 0P, ∞P', 'P̆,∞, 'P̄'∞, ,P̄,∞, 'P und P, begrenzt waren und das Axenverhältniſs 0,98126 : 1 : 0,78979, mit den Winkeln $\alpha = 92^0 31' 52''$, $\beta = 96^0 8' 32''$, $\gamma = 70^0 1' 2''$, zeigten. Das *Hydroberberin* [3]) stellte octaëderähnliche Krystalle des monoklinen Systems vor, welche aus der Combination 0P, ∞P∞, −P, +P bestanden; die Axen verhielten sich wie 0,9062 : 1 : 1,113; Winkel β maſs $89^0 2' 30''$. *Hydroberberinäthyltrijodid*, $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J_3$ [4]), trat in schwarzrothen, monoklinen Tafeln auf, mit den Flächen 0P, ∞P∞, ∞P, P∞, −2P2, +2P2, dem Axenverhältniſs 0,94983 : 1 : 1,0124 und einem Neigungswinkel von $79^0 8'$. — *Hydrastinäthyljodid*, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_2H_5J$, krystallisirte in kurzen Säulen des rhombischen Systems [5]): ∞P, ∞P̆∞, P̆∞, P, P̄∞, welchen das Axenverhältniſs 0,90886 : 1 : 0,40234 zu Grunde lag; in der Zone der Makrodiagonale ist daher eine nahe Uebereinstimmung mit dem Hydrastin selbst [6]) vorhanden. — Das *Physostigmin*, $C_{15}H_{21}N_3O_2$ [7]), welches vor einigen Jahren von E. Merck zu Darmstadt in nach allen Seiten 2 bis 3 mm groſsen Krystallen gewonnen wurde, zeigte rhombische, und zwar sphenoïdisch-

---

[1]) Schmidt und Weiſs, a. a. O.; Weiſs, a. a. O. — [2]) Hofmann, JB. f. 1858, 338 f.; Weiſs, a. a. O.; Bode, dieser JB., S. 1341. — [3]) Schmidt, JB. f. 1887, 2186. — [4]) Nach einer brieflichen Mittheilung von E. Schmidt an den Autor. — [5]) Vgl. Scheibe, bei Schmidt und Wilhelm, JB. f. 1888, 2276 f. — [6]) Vgl. die Angaben von Wülfing in der Abhandlung von Freund und Will, JB. f. 1886, 1822. — [7]) JB. f. 1867, 528.

hemiëdrische Formen, mit den Flächen $\infty \bar{P} \infty$, ∞P, $P \infty$, $\check{P} \infty$ und $-\frac{P}{2}$, dem Axenverhältnifs 0,97730 : 1 : 0,49779.

H. Bunzel [1]) berichtete über die Oxydation von *Benzoyl-α-methylpiperidin* (*Benzoyl-α-pipecolin*). Zur Darstellung dieser Verbindung, $(CH_3)C_5H_9N(C_7H_5O)$, wurde in ein Gemisch von 20 g α-Pipecolin [2]) und 16 g Natronhydrat in 16 g Wasser unter Kühlung 30 bis 35 g Benzoylchlorid eingetropft, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, bis zu völliger Verflüssigung erwärmt und mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten der geeignet behandelten ätherischen Lösung hinterblieb das Benzoyl-α-pipecolin als farbloses Oel, welches später in der Kälte krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz es bei 44 bis 45°. Je 10 g davon, in 450 g Wasser vertheilt, wurden mit 32 bis 35 g Kaliumpermanganat in 450 g Wasser oxydirt. Es wurde hierbei, mit einer Ausbeute von 50 bis 75 Proc. des angewandten Pipecolins, die der Benzoylhomopiperidin- oder -δ-amidovaleriansäure [3]) und der Benzoylhomoconiin- oder -δ-amidocaprylsäure [4]) entsprechende *Benzoyl-δ-amidocapronsäure*, $CH_3{-}CH(NH{-}C_7H_5O){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, erhalten. Dieselbe krystallisirte aus heifsem Wasser in langen Nadeln, aus Essigäther in gedrungenen Büscheln und zeigte den Schmelzpunkt 148°. Das *Zinksalz*, $(C_{13}H_{16}NO_3)_2Zn \cdot H_2O$, bildete flache, gebogene, bei 212 bis 213° schmelzende Nadeln, das *Silbersalz*, $C_{13}H_{16}NO_3Ag$, schwer lösliche, weifse Krystallwärzchen, das *Kupfersalz* einen blauen, später grün werdenden Niederschlag, das *Baryumsalz* eine äufserst leicht lösliche, krystallinische Masse. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° spaltete die Säure den Benzoylrest ab, bei der trockenen Destillation zerfiel sie in Benzoësäure und *α'-Oxy-α-pipecolin*. Letzteres, $C_6H_{11}NO$, wurde dem mit verdünnter Sodalösung aufgenommenen Destillat mittelst Chloroform entzogen. Es war in allen gebräuchlichen Solventien leicht löslich, am schwierigsten

---

[1]) Ber. 1889, 1053. — [2]) Ladenburg, JB. f. 1886, 1684. — [3]) Schotten, JB. f. 1884, 1367; f. 1888, 1043. — [4]) Derselbe und Baum, JB. f. 1884, 1368; Baum, JB. f. 1886, 1689.

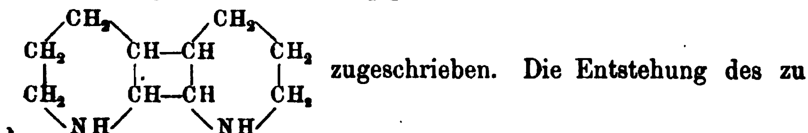
noch in Essigäther, aus welchem es in Blättchen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 84° sich abschied.

E. Lellmann und R. Schwaderer [1]) unternahmen, im Anschlufs an die von Ersterem [2]) mitgetheilten Versuche, weitere Forschungen über die Bildung von *Piperideïn* aus *Piperylenchlorstickstoff* (*Chlorpiperidin*) [3]). Durch Behandlung dieser Verbindung mit Alkali hatten Sie schon früher, neben dem Piperidin, eine andere Base erhalten, welche aber nicht die bei dem gesuchten Piperideïn vorauszusetzenden Eigenschaften zeigte. Gleichwohl lag in derselben, wie sich nun herausstellte, thatsächlich ein Piperideïn vor, welches jedoch, in Analogie mit dem Coniceïdin [4]), in freiem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur in polymerer Form, als *Dipiperideïn*, $C_{10}H_{18}N_2$, auftrat. Zur Darstellung dieser Verbindung läfst man 95 g Chlorpiperidin in 560 g einer zehnprocentigen alkoholischen Kalilauge auf dem Wasserbade langsam einfliefsen, destillirt nach beendigter Reaction den Alkohol nebst etwas Piperidin über, versetzt den Rückstand mit Wasser und hebt das aufschwimmende Oel ab; die Chlorkaliumlösung schüttelt man dann noch mit Aether, vereinigt den Auszug mit dem Oel, trocknet und dampft den Aether ab; das dickflüssige Residuum wird schliefslich der Destillation im Vacuum unterworfen. Diese beginnt bei circa 130°; von da an steigt das Thermometer langsam, ohne sich auf einen bestimmten Punkt einzustellen; es rührt dies von stattfindender Dissociation her. Das Destillat erstarrt zu Krystallen, welche den Schmelzpunkt 60 bis 61° zeigen und nach Hintze und E. Jenssen wahrscheinlich monoklin sind, mit dem Axenverhältnifs 0,49695 : 1 : 1,0489, dem Winkel $\beta = 65^{\circ} 30' 20''$ und den Flächen ∞P, $\infty P\infty$, $P\infty$ und $^1/_2 P$. Die Dampfdichte entsprach der monomolekularen Formel C_5H_9N. Dafs die Base indessen bei gewöhnlicher Temperatur dimolekular ist, folgt insbesondere aus ihrem Verhalten gegen Phenylsenföl. Mit diesem vereinigt sie sich in alkoholischer Lösung zu einem *Monophenylthioharnstoff*-

---

[1]) Ber. 1889, 1318, 1328. — [2]) JB. f. 1888, 1041. — [3]) Vgl. über diesen Körper auch Bally, daselbst, S. 1038. — [4]) Hofmann, JB. f. 1885, 1688.

derivat, $C_{10}H_{17}N_2$–CS–NHC_6H_5, welches in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 143 bis 144° schmilzt, hierbei Anilin abspaltend. Dem Dipiperideïn wird daher die Structur



zugeschrieben. Die Entstehung des zu Grunde liegenden monomolekularen Piperideïns CH_2–CH_2–CH_2–CH=CH–NH aus dem Chlorpiperidin kann also — wenn man die Möglichkeit tautomerer Umlagerung unbeachtet lassen will [*C. L.*] — nicht auf einfache Abspaltung von Chlorwasserstoff zurückgeführt werden; die Verfasser denken sich den Vorgang vielmehr folgendermaſsen: zuerst entzieht ein Molekül Chlorpiperidin einem zweiten Wasserstoff, unter Bildung von Piperidinhydrochlorid und hypothetischem „Chlorpiperideïn", letzteres nimmt einem dritten Molekül Chlorpiperidin Wasserstoff fort, wobei es selbst in Piperideïnhydrochlorid, jenes aber wieder in „Chlorpiperideïn" übergeht, das dann seinerseits die Reaction in gleicher Weise fortsetzt. — Wenn man das Dipiperideïn in etwas überschüssig genommener Salzsäure auflöst und die Lösung im Exsiccator stehen läſst, so schieſsen blätterige Krystalle eines *Hydrochlorids* an, in welchem die Base in monomolekularer Form vorhanden zu sein scheint. Es ist dies daraus zu folgern, daſs dieselbe durch Zinn und Salzsäure leicht in Piperidin umgewandelt wird, während sie durch Natriumamalgam viel schwieriger reducirbar ist. Die Zusammensetzung des krystallisirten Hydrochlorids entspricht der Formel $C_5H_9N.HCl.H_2O$; das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 120°; mit demselben schmilzt das Salz schon gegen 80°, wasserfrei erst bei 150°. Alkali scheidet daraus wieder Dipiperideïn ab. Wird übrigens das letztere in nur einem Molekül verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen, so resultirt eine gelbe, amorphe, hygroskopische Masse, welche als *Dipiperideïnmonohydrochlorid* angesprochen wird. Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht ein flüssiges Acetyl-

derivat vom Siedepunkt 220° und dem spec. Gewicht $d\,\frac{16,5}{4}$ = 1,0531, welches wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Acetylpiperidin und der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig als monomolekulares *Acetylpiperideïn*, $C_5H_8N–C_2H_3O$, zu betrachten ist. Mit p-Nitrobenzylchlorid liefert die Base sowohl ein mono-, wie auch ein dimolekulares Derivat: ersteres, das eigentliche *p-Mononitrobenzylpiperideïn*, scheint hauptsächlich nur in salzsaurer Lösung beständig zu sein, aus welcher es durch Ammoniak als hellgelber Niederschlag gefällt wird. Dieser fliefst bei etwa 35 bis 40° zu einer rothen Masse zusammen; letztere wird bei weiterer Steigerung der Temperatur allmählich wieder fest, schmilzt dann aber zum zweiten Male bei 120°. Dies ist der Schmelzpunkt des *Di-p-nitrobenzyldipiperideïns* [1]), $C_{10}H_{16}N_2[C_7H_6(NO_2)]_2$, welches aus der monomolekularen Verbindung auch durch freiwillige Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur, oder beim Uebergiefsen mit Aether, am besten aber, in glänzenden, rubinrothen Nadeln, durch Umkrystallisirung aus Alkohol erhalten wird. Die Molekülgröfse dieser polymeren Modification ergab sich aus der Gefrierpunktsdepression in Benzollösung, während diejenige der anderen Form aus der nahen Uebereinstimmung gefolgert wurde, welche dieselbe bezüglich des Schmelzpunkts mit dem zum Vergleich dargestellten *p-Mononitrobenzylpiperidin* zeigte; letzteres schmilzt nämlich nach der Beobachtung von Pekrun bei 34°. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigte sich das Dipiperideïn zu einem *Dithiocarbaminsäure-Ammoniumsalz*, welches aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln anschofs, bei 150° schmolz und eine gut krystallisirende *Benzolverbindung* gab. Da die Substanz von kalter, verdünnter Salzsäure nicht angegriffen wurde, kommt ihr wahrscheinlich die Constitution

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NH^2–S \\ \diagdown N——CS\end{matrix}$$

zu. — Im Laufe Ihrer Untersuchungen stellten Dieselben auch das dem Piperylenchlorstickstoff entsprechende

---

[1]) Lellmann und Schwaderer schreiben „Di-(p-nitrobenzylpiperideïn)“.

Monobrompiperidin[1]) dar, und zwar auf ganz analogem Wege, wie jenen, mit Hülfe von Bromkalk. Bei der Destillation im Dampfstrom sammelte es sich unter dem Wasser in der Vorlage als gelbliches Oel an. Analysirt wurde es noch nicht. Mit alkoholischem Kali lieferte es ebenfalls Dipiperideïn, bei freiwilliger Zersetzung dagegen *bromwasserstoffsaures Piperidin* in Nadeln vom Schmelzpunkt 234°.

E. Lellmann[2]) unterwarf ferner, in Gemeinschaft mit W. O. Müller arbeitend, auch das *Coniin* der successiven Behandlung mit siedender Chlorkalklösung und alkoholischem Kali. Erstere Reaction führte zum *Chlorconiin*, $C_8H_{16}NCl$, einem farblosen, ähnlich wie Chlorpiperidin riechenden Oele, welches sich noch leichter als dieses, unter Abscheidung von salzsaurem Coniin, zersetzte. Mit dem zweitgenannten Agens behandelt, lieferte dieses Chlorderivat ein bei 171° siedendes *Coniceïn*, $C_8H_{15}N$, welches sich mit Acetanhydrid stark erwärmte, die Carbylaminreaction aber nicht gab und demnach secundärer Natur sein mufste. Dasselbe war offenbar identisch mit dem *γ-Coniceïn* von Hofmann[3]). Da dieser Base nun die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, abgeht, dürfte ihr die Structurformel $\overline{CH_2-CH_2-CH_2-CH=C(C_3H_7)-NH}$ zukommen, in welcher das eine der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome die Propylgruppe trägt[4]). Hierfür spricht auch der Umstand, dafs sie die optische Activität eingebüfst hat. Für das *β-* und das *α-Coniceïn*[5]) stellt der Verfasser die Formeln $\overline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(=CH-C_2H_5)-NH}$ und $\overline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(C_3H_7)=N}$ als wahrscheinlich auf[6]), für das *Conoxin*[5]) aber die folgende:

[1]) Dasselbe wird schon von Hofmann in der im JB. f. 1883, 621 f. besprochenen Abhandlung erwähnt. — [2]) Ber. 1889, 1000. — [3]) JB. f. 1885, 1687. — [4]) Vgl. die Abhandlung des Verfassers über Polymerisation von Verbindungen, welche unter einander doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten, dieser JB., S. 603. — [5]) JB. f. 1885, 1684. — [6]) Die Isomerie zwischen *α*-, *β*- und *γ*-Coniceïn würde alsdann, mit Bezug auf die Erscheinungen der Tautomerie, sehr bemerkenswerth sein. [*C. L.*]

$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(C_3H_7, OH)-NH$[1]). — Aus *α-Methylpiperidin* und Chlorkalk entstand ein dem Chlorpiperidin und Chlorconiin ganz ähnliches *Monochlor-α-pipecolin.*

A. Ladenburg[2]) legte in einem Nachtrag zu Seinen Mittheilungen über die Synthese der activen *Coniine*[3]) dar, dafs, entgegen gewissen Bemerkungen von Schorlemmer[4]), diese Synthese in der That eine vollständige sei[5]). — Es liefse sich höchstens noch einwenden, dafs zur Abscheidung des weinsauren Rechtsconiins ein wenig von dem Salz des natürlichen Alkaloïds benutzt wurde. [*C. L.*]

H. Dreser[6]) stellte das *saure Nicotintartrat* dar, welches aus der heifsen, zweckmäfsig mit etwas Aether versetzten, alkoholischen Lösung in weifsen, büschelförmig verwachsenen Nädelchen der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_4H_6O_6 . 2H_2O$ sich abschied. In Wasser war es sehr leicht löslich[7]). — Das *Nicotinpikrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . C_6H_3N_3O_7$, dagegen stellte eine schwer lösliche Verbindung vor.

A. Ladenburg und C. Oelschlägel[8]) berichteten über das *Pseudo-Ephedrin*, ein Alkaloïd, welches in der Merck'schen Fabrik zu Darmstadt aus dem alkoholischen Extracte des Krautes von *Ephedra vulgaris* durch Versetzen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform gewonnen war und von dem Ephedrin Nagai's[9]), dem Schmelzpunkt seines Hydrochlorids nach (f. S.), verschieden sein mufs. Letzteres Salz war den Autoren zur Untersuchung übersandt worden. Um daraus die freie Base zu erhalten, wurde es mit kohlensaurem Kali zersetzt, sowie die resultirende Fällung mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten schöne, bei 114 bis 115° (uncorr.) schmelzende Krystalle von schwachem, aber sehr angenehmem Geruche hinter-

[1]) Vgl. dagegen Ladenburg, diesen JB., S. 822. — [2]) Ber. 1889, 1403. — [3]) JB. f. 1886, 1686 ff.; f. 1888, 1024; auch Tagebl. d. 59. Naturforscherversammlung zu Berlin, 1886, S. 126 f. — [4]) „Der Ursprung und die Entwickelung der organischen Chemie" (Braunschweig 1889), S. 168 und 169. — [5]) Siehe auch Chemikerzeit. 10 (1886), 1221 f. — [6]) Arch. Pharm. [3] 27, 266. — [7]) Vgl. hierzu Posselt und Reimann, Berzelius' JB. 10, 196. — [8]) Ber. 1889, 1823. — [9]) JB. f. 1888, 2299.

liefs. In heifsem Wasser waren diese mäfsig löslich. Ihre Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15}NO$, mit welcher auch die Gefrierpunktsdepression der Phenollösung harmonirte. Das *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{15}NO.HCl$, krystallisirte in farblosen, feinen Nadeln, die von Wasser, wie von Alkohol, sehr leicht aufgenommen wurden; im Gegensatz zum *salzsauren Ephedrin*, dessen Schmelzpunkt zu 210° angegeben ist, schmolz es bereits bei 176° (uncorr.). Das *Hydrobromid*, $C_{10}H_{15}NO.HBr$, bildete bei 174 bis 175°, das *Hydrojodid*, $C_{10}H_{15}NO.HJ$, bei 165° schmelzende Krystalle. Das *Goldsalz*, $C_{10}H_{15}NO.HAuCl_4$, fiel körnig aus, löste sich aber leicht in heifsem Wasser, aus dem es dann beim Erkalten in verzweigten Nadeln wieder anschofs. Das *Platinsalz*, ebenso das *Perjodid*, das *Jodcadmium*- und das *Jodwismuthdoppelsalz*, endlich das *Pikrat* wurden nur ölförmig erhalten. Das Pseudo-Ephedrin gab ein bei 80 bis 82° schmelzendes *Nitrosamin*, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, sowie eine *Dibenzoylverbindung*, $C_{10}H_{13}NO(C_7H_5O)_2$, welche aus Alkohol in Büscheln vom Schmelzpunkt 119 bis 120° resultirte. Die *Acetylverbindung* konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Bei der Oxydation des Alkaloïds mit übermangansaurem Kali entstand Benzoësäure; bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° wurde solche nicht abgespalten, wohl aber schied sich dabei ein grünliches Oel aus, welches mit Kaliumpermanganat wieder Benzoësäure lieferte, während in der salzsauren Lösung Methylamin nachzuweisen war. Nach diesen Ergebnissen mufs das Pseudo-Ephedrin $CH_3-NH-C_2H_3(OH)-C_6H_5$ sein, und diese Formel dürfte wahrscheinlich weiter zu $CH_3-NH-CH(CH_3)-CH(OH)-C_6H_5$ sich entwickeln lassen.

A. Ladenburg und Chr. Hundt[1]) gelang die Darstellung optisch *activer Atropine*[2]). Sie gingen hierbei von der *Tropasäure* aus, welche Sie mittelst Chinin in *Rechts*- und *Linkstropasäure* spalteten. Aus der äquimolekulare Mengen der Säure und des Alkaloïds enthaltenden, wässerig-alkoholischen Lösung setzte

---

[1]) Ber. 1889, 2590; auch Berl. Akad. Ber. 1889, 785. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2242.

sich zunächst das *rechtstropasaure Chinin* in mattweifsen, unscharf begrenzten Krystallen vom Schmelzpunkt 186 bis 187° ab, während das *linkstropasaure Chinin* erst nach starker Concentration als ein zu glasglänzenden, gut ausgebildeten Krystallen erstarrendes Oel zur Ausscheidung kam; sein Schmelzpunkt wurde bei 178° gefunden. Die freie Rechtstropasäure krystallisirte aus Aether in harten, glashellen Prismen, aus heifsem Wasser in Blättern, schmolz bei 127 bis 128° und zeigte ein Drehungsvermögen von 71,4°. Die Linkstropasäure schmolz bei 123° und lenkte die Polarisationsebene nur um 65,15° ab, war also jedenfalls noch nicht ganz rein. Beide Säuren wurden nun der Behandlung mit Tropin und verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade unterworfen. Die Rechtstropasäure wurde derart in *Rechtsatropin* übergeführt, welches glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 110 bis 111° bildete, in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von 10° zeigte und ein *Goldsalz* in glanzlosen, tiefgelben, bei 146 bis 147° schmelzenden Krystallen lieferte. Die Linkstropasäure ergab analog das *Linksatropin.* Dieses stellte ein bei 111° schmelzendes, krystallinisches Pulver vor; sein Drehungsvermögen wurde noch nicht genau ermittelt. Das *Goldsalz* bildete glänzende Schuppen, mit dem Schmelzpunkt 146°. Das Linksatropin ist also mit dem Hyoscyamin nicht identisch; dies erklärt sich leicht durch die Ungleichheit der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome [1]), welche im Ganzen acht active Modificationen des Atropins — neben zwei inactiven (*C. L.*) — voraussehen läfst.

E. Dürkopf [2]) untersuchte das als (Roh-) *Belladonin* bezeichnete, braune, syrupförmige Nebenproduct von der Atropingewinnung. Dasselbe ist nach Ihm ein Gemenge von eigentlichem Belladonin mit Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin und deren Zersetzungsproducten: Tropin, Pseudotropin und Tropasäure [3]). Für das Hyoscingoldchlorid giebt Er den Schmelzpunkt 200° an.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1888, 2242. — [2]) Ber. 1889, 3183. — [3]) Vgl. Ladenburg und Roth, JB. f. 1884, 1387; Merling, ebenda.

F. B. Ahrens[1]) entdeckte ein neues Alkaloïd, das *Mandragorin*, in der *Alraun-* oder *Mandragorawurzel.* Diese wurde mit Alkohol macerirt, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand mit angesäuertem Wasser behandelt, die Lösung mit kohlensaurem Kali übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt; letzterer hinterliefs beim Verdunsten das Alkaloïd, welches, durch Ueberführung in das Quecksilberdoppelsalz (siehe unten) gereinigt, eine farb- und geruchlose, glasartige, an der Luft zerfliefsliche Masse vorstellte. Das *Hydrochlorid*, welches in gezackten Nadeln krystallisirte, und das *Sulfat*, welches glänzende Schuppen bildete, waren ebenfalls sehr hygroskopisch. Zur Analyse wurden daher die Doppelsalze verwendet, nach deren Zusammensetzung das Mandragorin entweder mit dem Atropin isomer, oder doch von demselben nur durch Mehrgehalt von zwei oder vier Atomen Wasserstoff verschieden sein mufs. Das *Goldsalz*, $C_{17}H_{23(25,27)}NO_3 . HAuCl_4$, bildete der betreffenden Hyoscyaminverbindung sehr ähnliche, hellgelbe, glänzende, bei 153 bis 155° schmelzende Blättchen, welche in kaltem Wasser kaum, in heifsem leicht löslich waren; das *Platinsalz*, $(C_{17}H_{23(25,27)}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, schwer lösliche, rothe Warzen oder gelbe Blättchen, die um 194° schmolzen; das *Quecksilberdoppelsalz*, $C_{17}H_{23(25,27)}NO_3 . HCl . 4HgCl_2$, Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 160°. Das Mandragorin bewirkte Mydriasis.

A. Einhorn[2]) setzte, gemeinschaftlich mit Cl. Gehrenbeck, das Studium der aus dem *Anhydroëcgonin* durch starkes Erhitzen mit Salzsäure entstehenden Producte[3]) fort. Das verwendete Anhydroëcgonin war aus einem der Böhringer'schen Fabrik entstammenden, syrupförmigen Abfallproduct von der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloïde auf Ecgonin[4]) gewonnen worden[5]). Es wurde mit der $4^1/_2$fachen Menge concentrirter Salzsäure acht Stunden lang auf 270 bis 280° erhitzt. Das von indifferenten Körpern befreite Reactionsproduct wurde mit Alkali

---

[1]) Ber. 1889, 2159; vorläufige Mittheilung Ann. Chem. 251, 312. — [2]) Ber. 1889, 399, 1362. — [3]) JB. f. 1888, 2246. — [4]) Vgl. daselbst, S. 2248. — [5]) Ueber eine andere, von Einhorn aus dieser Masse isolirte, complicirt zusammengesetzte Base ist S. 1987 nachzusehen.

übersättigt und destillirt, das Destillat sodann durch Behandeln mit Aether in zwei Antheile, *A* und *B*, geschieden. *A*, die ätherische Lösung, enthielt aufser der schon erwähnten *secundären Base*, deren *Goldsalz* bei 186 bis 187° schmolz, noch eine ölige, *tertiäre Base*, welche ein bei 212° schmelzendes, nadelförmiges, wahrscheinlich monoklines *Goldsalz*, $C_7H_{13}N.HAuCl_4$, sowie ein sehr schwer lösliches *Pikrat*, $C_7H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$, bildete und *Methyltetrahydro-α-picolin* sein dürfte. Bei weiterem Erhitzen mit Salzsäure auf 280° spaltete dieselbe Chlormethyl ab, und das entstandene Hydrochlorid erzeugte bei der Destillation über Zinkstaub eine wohl als *Picolin* anzusprechende Base. Das Gemisch der Hydrochloride der beiden Basen *A*, der letztgenannten Reaction unterworfen, gab zwei weitere Basen, von welchen die eine ein leicht lösliches, bei circa 108° schmelzendes, die andere aber ein schwer lösliches, bei 280° noch nicht geschmolzenes Goldsalz lieferte; das letztere war nach $C_5H_5N.HAuCl_4$ zusammengesetzt und erwies sich auch bei der krystallographischen Untersuchung identisch mit *Pyridingoldchlorid*. Das entsprechende *Platinsalz*, $(C_5H_5N)_2.H_2PtCl_6$, zeigte den Schmelzpunkt von 238 bis 239°. Damit ist denn also die Zugehörigkeit des Cocaïns zur Gruppe der Pyridin-Alkaloïde nachgewiesen [1]). — Der in den Aether nicht übergegangene Antheil *B* des ursprünglichen Destillats enthielt aufser Ammoniak und *Methylamin* noch zwei andere *Basen*, welche aus der salzsauren Lösung durch Goldchlorid ausgefällt wurden. Das *Goldsalz* der einen war in Alkohol schwer löslich und schmolz bei 247 bis 248°; das der anderen war in Alkohol leicht löslich, schmolz bei 207,5°, krystallisirte nach Arzruni (von dem auch die oben erwähnten krystallographischen Angaben herrühren) im regulären System und gab bei der Analyse ähnliche Zahlen, wie das entsprechende Doppelsalz des Methyltetrahydropicolins.

Derselbe [2]) fand für das salzsaure *Ecgonin* in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -57°$. Das *Anhydroëcgonin* erwies sich ebenfalls noch activ, und zwar zeigte es, in Form des Hydrochlorids

---

[1]) Vgl. auch Stoehr, folgende Seite. — [2]) Ber. 1889, 1495.

in Wasser gelöst, $[\alpha]_D = - 61,5^0$ [1]). Durch diese Thatsache gewinnt die von Demselben für das Cocaïn aufgestellte Structurformel [2]) sehr an Wahrscheinlichkeit.

C. Stoehr [3]) gelang es ebenfalls, das *Ecgonin* als ein Pyridinderivat zu charakterisiren. Beim Erhitzen desselben mit Kalk und Zinkstaub [4]) erhielt Er ein Destillat, welches aus einer wässerigen und einer darüber schwimmenden, öligen Schicht bestand. In der ersteren konnte aufser viel Ammoniak nur Methylamin nachgewiesen werden. Der andere Antheil des Destillats wurde mit Salzsäure übersättigt, ein indifferentes Oel mit Wasserdampf verjagt, der Rückstand wieder alkalisch gemacht und nun von Neuem im Dampfstrom übergetrieben. Das resultirende Destillat enthielt neben mehr oder weniger hydrirten Pyridinbasen, welche in Form von Nitrosamin abzuscheiden, resp. durch Oxydation mit Chamäleon in der Kälte zu beseitigen waren, das auch aus dem Norhydrotropidin erhältliche *α-Aethylpyridin* [5]), dessen Platinsalz, $(C_7H_9N)_2 . H_2PtCl_6$, den Schmelzpunkt 160 bis 161° zeigte.

H. Frankfeld [6]) konnte aus einem von der Spaltung der *Coca-Nebenalkaloïde* herrührenden Säuregemisch durch Auskochen mit Wasser *Zimmtsäure* gewinnen [7]). Dafs diese nicht etwa erst durch die Einwirkung des kochenden Wassers aus den Isatropasäuren [8]) entstanden sei, wies Er durch besondere Versuche mit letzteren nach. Dadurch war also das schon vermuthete natürliche Vorkommen von *Cinnamylcocaïn* [9]) noch wahrscheinlicher gemacht.

F. Giesel [10]) isolirte denn auch thatsächlich das *Cinnamylcocaïn* aus den *Cocablättern* und fand die Eigenschaften dieses natürlichen Alkaloïds mit denen des künstlichen durchaus über-

---

[1]) Temperatur und Concentration sind nicht angegeben. — [2]) JB. f. 1888, 2247. — [3]) Ber. 1889, 1126. — [4]) Vgl. Gintl und Storch, JB. f. 1887, 2168 [wo in der Note [2]) statt 1708 zu lesen ist: 1718]. — [5]) Ladenburg, daselbst, S. 2165. — [6]) Ber. 1889, 133. — [7]) Auch Hesse constatirte, wie Er in Seinen Mittheilungen über die Nebenalkaloïde der Coca (dieser JB., S. 1984 f.) bemerkt, das Auftreten von *Zimmtsäure* unter den Zersetzungsproducten derselben. — [8]) Vgl. folgende Seite. — [9]) Liebermann, JB. f. 1888, 2251. — [10]) Pharm. Zeitg. 34, 516.

einstimmend. Zum eventuellen Nachweis desselben im eigentlichen (Benzoyl-)*Cocaïn* empfiehlt Er die von Ihm schon früher [1]) vorgeschlagene Prüfung mit übermangansaurem Kali [2]).

C. Liebermann [3]) theilte Krystallmessungen mit, welche an Präparaten sowohl Seines synthetischen, wie auch des von Giesel (siehe oben) dargestellten natürlichen *Cinnamylcocaïns* durch A. Fock ausgeführt waren. Die aus alkoholischer Lösung gewonnenen Krystalle stellten in beiden Fällen kurze Säulen vor; sie waren monoklin-hemimorph, mit dem Axenverhältnifs 0,8616 : 1 : 0,8479, dem Winkel $\beta = 84^{0}\,20'$ und den Flächen 100, 001, 101, $\bar{1}03$, $\bar{3}01$, $\bar{1}33$ (nur links) und $\bar{3}11$ (nur rechts). — Bei der Spaltung des natürlichen Alkaloïds erhielt Liebermann die berechneten Mengen von Zimmtsäure und Ecgonin.

Derselbe und W. Drory [4]) bewirkten die Synthese des γ- und des *δ-Isatropylcocaïns* [5]), wobei Sie im Wesentlichen nach derselben Methode verfuhren, welche bereits zum Aufbau des eigentlichen Cocaïns [6]), sowie des Cinnamylcocaïns [7]) gedient hatte. Zur Gewinnung des erstgenannten Alkaloïds wurde zunächst, da das aus der γ-Isatropasäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene Anhydrid sich als das durch Umlagerung entstandene der ε-Säure erwiesen hatte [8]), das *γ-Isatropylchlorid* darzustellen versucht. Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entsprechende Säure resultirende Chlorid, welches aus Benzol durch Zusatz von Ligroïn in Prismen der Zusammensetzung $2\,C_9H_7OCl \,.\, C_6H_6$ abgeschieden wurde und, vom Krystallbenzol befreit, bei 125^{0} schmolz, regenerirte in der That mit siedendem Wasser oder mit Alkalien wieder die γ-Isatropasäure [9]). Beim Kochen seiner Lösung in Benzol mit

1) JB. f. 1886, 1704, 1975. — 2) Vgl. über diese ferner Hartge, JB. f. 1887, 2459. — 3) Ber. 1889, 132, 2661. — 4) Daselbst, S. 680. — 5) Liebermann, JB. f. 1888, 2251. — 6) Derselbe und Giesel, daselbst, S. 2249. — 7) Liebermann, daselbst, S. 2250. — 8) Siehe das folgende Referat, sowie die in diesem JB. unter „Säuren der aromatischen Reihe" besprochenen Arbeiten über die isomeren Isatropasäuren. Die Umtaufung der letzteren und der ihnen entsprechenden Alkaloïde in „*Truxillsäuren*", resp. „*Truxillcocaïne*" oder „*Truxilline*" ist etwas späteren Datums, als die hier referirte Abhandlung. — 9) Das aus der ε-Säure erhaltene ε-*Isa-*

γ-isatropasaurem Natrium lieferte es überdies das dem ε-Anhydrid isomere *γ-Isatropasäureanhydrid*, $(C_9H_7O)_2O$, welches trocken ein kreideähnliches Pulver bildete und durch Alkalien ebenfalls in die γ-Säure zurückverwandelt wurde. Dieses Anhydrid sowohl als auch das Chlorid lieferten nun, letzteres jedoch nur mit äufserst mangelhafter Ausbeute, beim Erhitzen ihrer Benzollösung mit Ecgonin das *γ-Isatropylecgonin*, welches, ohne erst weiter gereinigt zu sein, durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure zu *γ-Isatropylcocaïn* esterificirt wurde. Letzteres, $C_{19}H_{23}NO_4$, stellte, wie das natürliche Isatropylcocaïn, eine kreidige Masse vor und unterschied sich von demselben nur dadurch, dafs es mit Mineralsäuren ausschliefslich γ-Säure, vom Schmelzpunkt 274°, abspaltete. Das natürliche Alkaloïd war demnach offenbar ein Gemenge der γ- und der δ-Modification. — Zur synthetischen Darstellung dieser letzteren wurde das schon früher beschriebene *δ-Isatropasäureanhydrid* [1]), welches sich übrigens am besten durch Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid auf 220° bereiten läfst, ebenfalls in Benzol gelöst, mit Ecgonin gepaart und das entstandene *δ-Isatropylecgonin*, $C_{18}H_{21}NO_4$, welches aus heifsem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 202° krystallisirte und ein *Goldsalz* der eigenthümlichen Zusammensetzung $(C_{18}H_{21}NO_4)_2 . HAuCl_4$ in Gestalt einer gelben, amorphen Fällung lieferte, methylirt. Das resultirende *δ-Isatropylcocaïn*, $C_{19}H_{23}NO_4$, glich im Aussehen wieder ganz der natürlichen Base, begann aber schon bei 45° zu sintern. Bei der Zerlegung gab es nur δ-Isatropasäure.

Schon vorher hatte C. Liebermann [2]) das diesen Alkaloïden isomere *ε-Isatropylcocaïn* auf ähnliche Weise aus dem erwähnten *ε-Isatropasäureanhydrid* gewonnen. Das intermediär gebildete ε-Isatropylecgonin war dabei nicht rein dargestellt, sondern direct weiter auf das entsprechende Cocaïn verarbeitet worden. Letzteres, $C_{19}H_{23}NO_4$, unterschied sich im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen nicht von den γ- und δ-Verbindungen, besafs auch,

---

tropylchlorid, C_9H_7OCl, krystallisirte aus Benzol-Ligroïn in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 140° schmolzen; mit Alkalien gab es wieder ε-Isatropasäure. — [1]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — [2]) Ber. 1889, 130.

in Uebereinstimmung mit diesen und im Gegensatz zum Cocaïn im engeren Sinne, einen stark bitteren Geschmack; es begann bei 63° zu sintern. Mit Salzsäure gekocht, lieferte es die bei 228° schmelzende *ε-Isatropasäure.* — Auch *Anisylecgonin* und *Anisylcocaïn* wurden nach derselben Methode erhalten. Ersteres, $C_9H_{14}(C_8H_7O_2)NO_3$, krystallisirte aus Alkohol nach Zusatz von Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Letzteres blieb beim Verdunsten der ätherischen Lösung zähflüssig zurück und konnte nicht in festen Zustand übergeführt werden; sein in Wasser und verdünntem Alkohol unlösliches *Goldsalz* zeigte den auf $C_{18}H_{23}NO_5 . HAuCl_4$ stimmenden Metallgehalt.

O. Hesse [1]) kam bei weiteren Studien über die *Coca-Nebenalkaloïde* [2]) zu dem Resultat, dafs das von Ihm [2]) entdeckte *Cocamin* nicht, wie Er früher angenommen hatte, isomer mit dem Cocaïn, vielmehr nach Zusammensetzung und Spaltungsproducten mit dem *Isatropylcocaïn* (Truxillin) von Liebermann [3]) im Wesentlichen identisch sei. Das freie Alkaloïd besitzt nach Ihm allerdings die Formel $2C_{19}H_{23}NO_4 . H_2O$, zu welcher indessen zu bemerken ist, dafs der Wassergehalt sich nicht exact bestimmen liefs, da bei 95°, trotzdem die Masse schon geschmolzen war, noch kein Gewichtsverlust eintrat, bei höherer Temperatur aber, wie schon früher hervorgehoben wurde, nach und nach tiefergehende Zersetzung erfolgte. Dem *Hydrochlorid* giebt Hesse die Formel $C_{19}H_{23}NO_4 . HCl . H_2O$; doch konnte auch hier das Wasser nicht direct bestimmt werden. Beim Kochen mit Salzsäure lieferte das Cocamin aufser Methylalkohol und dem nunmehr als *Ecgonin* bestätigten basischen Spaltungsproduct, dessen Hydrochlorid $C_9H_{15}NO_3 . HCl$, bei 234 bis 238° schmolz und dessen Platinsalz, $(C_9H_{15}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, in Form von Blättchen, Prismen und körnigen Krystallen erhalten wurde, hauptsächlich nur die mit *γ-Isatropa-* (α-Truxill-)*säure* zu identificirende *Cocasäure*, $C_9H_8O_2$; dieselbe krystallisirte aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 266° und gab ein in Wasser lösliches *Calciumsalz*, sowie ein

---

[1]) Ber. 1889, 665; Pharm. J. Trans. [3] 19, 866; Pharm. Zeitg. 34, 244. — [2]) JB. f. 1887, 2173. — [3]) Siehe das vorletzte Referat.

nadelförmiges *Bleisalz* der Zusammensetzung $(C_9H_7O_2)_2Pb.H_2O$. Nur in ganz geringer Menge wurde daneben noch eine *zweite*, wohl mit der δ-Isatropa-(β-Truxill-)säure identische *Säure* beobachtet, welche bei 198° schmolz und ein unlösliches *Calciumsalz* gab. Was das pharmakologische Verhalten des Cocamins anbetrifft, so konnte an demselben, nach der eigenen Beobachtung des Verfassers sowohl, als auch nach Mittheilungen, die Ihm darüber von Stockman zugingen, die von Liebreich [1]) dem Isatropylcocaïn zugeschriebene starke Giftwirkung auf das Herz nicht bemerkt werden. — Als Begleiter des Cocamins glaubt Hesse, neben dem sogenannten *Hygrin* [2]), noch annehmen zu dürfen: erstens eine um zwei Atome Wasserstoff ärmere Base, die Er *Cocrylamin* nennt, aber nur in Gestalt des zugehörigen „*Cocrylecgonins*", $C_{18}H_{19}NO_4$ (welches in Ecgonin und „*Cocrylsäure*" spaltbar ist), dargestellt hat; sodann die *Cinnamylverbindung* [3]) einer öligen, nicht flüchtigen Basis und endlich die *Benzoylverbindung* dieser selben Basis. Das *Cocaïdin* [4]) erklärt Er jetzt für ein Gemenge.

C. Liebermann [5]) veröffentlichte unter dem Titel „Zur Geschichte der *Cocabasen*" zu den vorstehend wiedergegebenen Abhandlungen Hesse's einige historische und kritische Bemerkungen, aus denen hier nur hervorgehoben sei, dafs der Verfasser die Individualität der zuletzt angeführten Nebenalkaloïde sehr in Zweifel zieht.

O. Hesse [6]) betonte demgegenüber, dafs Sein *Cocamin* offenbar ein einheitlicheres Präparat vorstelle, als das ursprüngliche Isatropylcocaïn von Liebermann.

C. Liebermann [7]) führte auch eine Untersuchung des *Hygrins* aus, bei welcher Er durch P. Tust unterstützt wurde. Das benutzte Material, von welchem Ihm durch F. Giesel ½ kg zur Verfügung gestellt war, bildete ein dunkles, stark alkalisch reagirendes, öliges Liquidum, das einen an Piperidin und Nicotin

---

[1]) JB. f. 1888, 2251 f. — [2]) Siehe diese Seite, unten. — [3]) Vgl. S. 1981. — [4]) JB. f. 1887, 2174. — [5]) Ber. 1889, 672; Pharm. Zeitg. 34, 280. — [6]) Pharm. Zeitg. 34, 299. — [7]) Ber. 1889, 675.

erinnernden Geruch besafs und sich von dem Hygrin Hesse's[1]) schon dadurch unterschied, dafs es in Wasser fast vollständig löslich war. Es wurde zunächst mit absolutem Aether aufgenommen und die Lösung, um Reste von Wasser, sowie angezogene Kohlensäure zu entfernen, mit festem Kali stehen gelassen; alsdann wurde der Aether abgedunstet und der Rückstand unter 50 mm Druck destillirt. Hierbei trennte sich derselbe in zwei Hauptfractionen[2]), von welchen die eine bei dem angegebenen Manometerstand bei 128 bis 131°, die andere, an Gewicht die erste um das Dreifache überwiegend, bei circa 215° überging. Beide stellten nun farblose, gegen Licht und Luft sehr empfindliche Oele vor. Die von Hesse dem Hygrin zugeschriebene Zusammensetzung besafs weder die eine, noch die andere: beide waren vielmehr sauerstoffhaltig. — Die *niedriger siedende Base* destillirte auch unter gewöhnlichem Druck so gut wie unzersetzt über, und zwar bei 193 bis 195° (corr.). Bei der Analyse gab sie Zahlen, welche der Formel $C_8H_{15}NO$ entsprachen, und mit dieser stimmte auch die Dampfdichte überein. Ihr spec. Gewicht betrug bei 19° 0,940, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Von Salzen konnte bis jetzt nur das *Pikrat* in zur Analyse brauchbarem Zustande erhalten werden; dasselbe, $C_8H_{15}NO . C_6H_3N_3O_7$, schofs in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 148° an. Das *Jodmethylat* begann erst nach langer Zeit zu krystallisiren. Ob die Base etwa identisch mit dem *Isotropin*[3]) ist, mufs vorläufig noch dahingestellt bleiben. — Die *höher siedende Base* konnte bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirt werden; ihr spec. Gewicht ergab sich bei 18° zu 0,982. Sie war zweifelsohne nach $C_{14}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt (wonach sie aus zwei Molekülen eines niederen Homologen der anderen Base unter Wasseraustritt entstanden sein könnte), schien aber noch durch geringe Mengen einer homologen Verbindung $C_{13}H_{22}N_2O$ verunreinigt zu sein. Ihr *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{24}N_2O . 2HCl$, fiel aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether als weifses Krystallmehl aus; das *Goldsalz*, $C_{14}H_{24}N_2O . 2HAuCl_4$,

---

[1]) JB. f. 1887, 2174 f. — [2]) Vgl. daselbst, S. 2175. — [3]) Calmels und Gossin, JB. f. 1885, 1716.

bildete einen eigelben, flockigen Niederschlag, das *Pikrat*, $C_{14}H_{24}N_2O . 2C_6H_3N_3O_7$, eine krystallinische, in kochendem Wasser lösliche Fällung. Das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{24}N_2O . 2CH_3J$, setzte sich aus der ätherischen Lösung der Componenten als weifses, krystallinisches Pulver ab, das in Alkohol sehr schwer löslich war. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° spalteten beide Basen weder Methyl noch Säure ab [1]).

Wie bereits S. 1979 bemerkt, isolirte A. Einhorn [2]), aufser dem Anhydroëcgonin, noch eine andere, complicirt zusammengesetzte *Base aus dem Ecgonin-Syrup*, d. h. dem von der Spaltung der Coca-Nebenalkaloïde mittelst Chlorwasserstoff herrührenden, nach Abscheidung der Säuren und Auskrystallisirung des salzsauren Ecgonins zurückbleibenden Producte. Dieses wurde mit viel Wasser aufgenommen, die filtrirte Lösung mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol extrahirt, der Auszug abgedampft und der sich ergebende Rückstand zunächst behufs Entfernung anorganischer Beimengungen mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Base bildete glänzende, weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 220,5°. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{26}H_{32}ClN_3O$ [3]); der Chlorgehalt, in sehr fester Bindung vorhanden, entstammte offenbar der zur Spaltung verwendeten Salzsäure. Von den *Salzen* krystallisirte das *bromwasserstoffsaure*, $C_{26}H_{32}ClN_3O . 3HBr$, besonders gut, und zwar in meist sternförmig gruppirten Prismen, welche einen intensiv bitteren Geschmack besafsen.

L. Knorr [4]) berichtete über neue Versuche, welche Er, behufs Aufklärung der Constitution des *Morphins* und *Codeïns*, in Gemein-

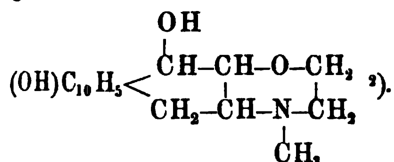
---

[1]) Eine kurze Uebersicht Seiner Arbeiten über *Coca-Alkaloïde* gab Liebermann in der Pharm. Zeitg. 34, 329. — Die neuere *Cocabasen*-Forschung überhaupt behandelt ein Aufsatz von H. Thoms, Pharm. Centralhalle 30, 449. — [2]) Ber. 1889, 399. — [3]) Für den Kohlenstoff erhielt Einhorn's Mitarbeiter, Cl. Gehrenbeck, bei Befolgung der üblichen Methoden beträchtlich von einander abweichende Zahlen; übereinstimmende Resultate wurden dagegen bei der Oxydation auf nassem Wege, nach dem Verfahren von Messinger (JB. f. 1888, 2561) erzielt. — [4]) Ber. 1889, 181, 1113; auch Monit. scientif. [4] 3, 1419.

schaft mit M. Scheidt und Laubmann über die Spaltung des *Codimethins*[1]) und dessen *Methylhydroxyd-Derivates*[2]) angestellt hatte. Dieses letztere, $[C_{17}H_{16}O(OH, OCH_3)=N(CH_3)_2OH]$, lieferte Ihm beim Eindampfen der wässerigen Lösung, neben dem bei 65° schmelzenden *Methoxyphenanthrenderivat*, $C_{15}H_{10}O_2$, von flüchtigen Basen nur *Trimethylamin*, dessen farnkrautähnlich krystallisirtes *Goldsalz* bei 253°, und dessen in derben, nicht regulären Octaëdern auftretendes *Platinsalz* bei ca. 240 bis 245° Zersetzung erlitt[3]). — Durch mehrtägiges Erhitzen des Codimethins selbst mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid auf 160 bis 190° wurden neben dem bei 131° schmelzenden *Acetylmethyldioxyphenanthren*, $C_{17}H_{14}O_3$, an flüchtigen Basen *Dimethylamin*, dessen *Platinsalz* sich bei 230 bis 231° zersetzte, und *β-Oxyäthyldimethylamin*, $(OH)CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$, gewonnen. Die Abspaltung der letzteren, mit dem Dimethyläthylalkin von Ladenburg[4]) identischen Base aus dem zunächst entstandenen Acetylcodimethin ist durch die einfache Gleichung $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{14}O_3 + C_4H_{11}NO$ auszudrücken. Die Reactionsmasse enthält die Verbindung allerdings in Form ihres *Acetylderivates*. Dieses wurde durch Abdampfen mit Salzsäure verseift und aus dem so gewonnenen *Hydrochlorid* durch Alkali das freie Oxyäthyldimethylamin als Oel abgeschieden. Dasselbe siedete bei 128 bis 130° und lieferte ein *Goldsalz* in dünnen Prismen der Zusammensetzung $C_4H_{11}NO.HAuCl_4$. In ätherischer Lösung mit Acetylchlorid versetzt, gab es eine Abscheidung von *salzsaurem Acetyloxyäthyldimethylamin*, $C_6H_{14}NO_2Cl$, aus welchem weiter ein *Goldsalz*, $C_6H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$, in schimmernden Blättchen erhältlich war. Mit Jodmethyl verband es sich zu *Cholinjodid*, $C_5H_{14}NOJ$. — Der Verfasser schliefst aus diesen Ergebnissen, dafs das Morphin den Stickstoff in einem (mit dem

[1]) Fischer und v. Gerichten, JB. f. 1886, 1713. — [2]) Vgl. v. Gerichten und Schrötter, JB. f. 1882, 1101; sowie die im JB. f. 1883, 1344 ff. besprochene Abhandlung von O. (nicht C.) Hesse. — [3]) Nach Zay (JB. f. 1883, 637) schmilzt das Goldsalz des Trimethylamins bei 220°; als Krystallsystem des Platinsalzes wird sonst das reguläre angegeben — von Roser (JB. f. 1888, 2271) daneben noch das rhomboëdrische. — [4]) JB. f. 1881, 947.

Phenanthrenrest condensirten) Diäthylenoxydmethylamin-Ringe [1]) gebunden enthalte und etwa die folgende Constitution besitze:



[2]).

Zd. H. Skraup und D. Wiegmann[3]) erhielten direct aus *Morphin*, indem Sie dasselbe vier bis sechs Stunden mit der 10- bis 15fachen Menge einer 20procentigen Lösung von Kali in Alkohol auf 180° erhitzten, eine flüchtige Base, C_3H_9N, welche sich als identisch mit dem zum Vergleich aus Aethylamin und Jodmethyl besonders dargestellten, vorher noch unbekannten *Aethylmethylamin* erwies. Die freie Base bildete eine wasserhelle, leichte, intensiv aminartig riechende Flüssigkeit; sie destillirte bei 34 bis 35°. Das *Hydrochlorid* krystallisirte tafelförmig und schmolz bei 133°. Das *Goldsalz*, $C_3H_9N.HAuCl_4$, fiel in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 179 bis 180° aus. Das *Platinsalz*, $(C_3H_9N)_2.H_2PtCl_6$, setzte sich in Prismen oder Nadeln ab, welche bei 208° schmolzen und nach K. Lippitsch die rhombische Combination $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P, mit dem Axenverhältniſs 0,4935 : 1 : 0,6128, vorstellten[4]) [5]). Das *saure Oxalat*, $C_3H_9N.H_2C_2O_4$, bildete feine Nadeln oder Schuppen vom Schmelzpunkt 154 bis

---

[1]) Ueber die Bildung von Methylamin aus Morphin und Codeïn siehe auch Wertheim, JB. f. 1850, 423; Anderson, daselbst, S. 430; Barth und Weidel, JB. f. 1883, 1344. — [2]) In einer späteren Abhandlung (dieser JB., S. 1004) schlägt Knorr für den im Morphin angenommenen stickstoff- und sauerstoffhaltigen Ring die Benennung „*Morpholin*" vor. Den beherzigenswerthen Anmerkungen, welche Er dort über die Nomenclatur derartiger Gebilde macht, darf hier vielleicht noch hinzugefügt werden, daſs es überhaupt wünschenswerth erscheint, als Azine, resp. Azole, nur solche Ringe zu bezeichnen, in welchen directe Bindung von Stickstoff an Stickstoff vorausgesetzt wird. — [3]) Monatsh. Chem. 10, 101; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 92. — [4]) Vgl. auch diesen JB., S. 786. — [5]) Für das *Hydrochlorid*, das *Gold-* und das *Platinsalz des Isopropylamins* beobachteten die Verfasser bei dieser Gelegenheit die Schmelztemperaturen 153 bis 155°, 72 bis 73° und 227 bis 228°; für das *Gold-* und das *Platinsalz des Propylamins* 169° und 214°.

155°. Die Quantität des Aethylmethylamins entsprach ungefähr der Hälfte des im angewandten Morphin vorhandenen Stickstoffs. Daneben entstand ein kaum noch basischer, mikrokrystallinischer, äufserst zersetzlicher Körper, welcher die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_5$ eines *Dioxymorphins* zu besitzen schien. — Das Aethylmethylamin gewannen Skraup und Wiegmann auch, als Sie das Morphin mit einer Lösung von Kali in Methylalkohol erhitzten. Aus *Codeïn* und weingeistigem Kali erhielten Sie es begreiflicher Weise ebenfalls; dem betreffenden Platindoppelsalze war in diesem Falle übrigens eine sehr kleine Menge gelber, nicht hygroskopischer Täfelchen beigesellt, welche unter dem Mikroskop Aehnlichkeit mit dem Chloroplatinat des *Methylamins* zeigten.

Dieselben[1]) liefsen auch auf das *Codeïnmethyljodid* weingeistige Kalilauge reagiren und gewannen dabei, wie nach den obigen Versuchsresultaten zu erwarten, *Aethyldimethylamin*, dessen *Platinsalz* dicke, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Octaëder vom Schmelzpunkt 193° bildete. Als Nebenproduct war noch etwas *Trimethylamin* entstanden.

Schon vor Beginn des Berichtsjahres war Ad. Claus in einer Notiz über das *Papaverin* — am Schlufs einer Abhandlung über Isochinolin[2]) — gegen die im Widerspruch mit Seinen und Hüetlin's Versuchen[3]) stehenden Angaben aufgetreten, welche Stransky[4]) über die aus den *Alkylhalogenverbindungen* dieses Alkaloïds durch Kalilauge abzuscheidenden *Basen* gemacht hatte. Claus betonte dabei, dafs Er und Hüetlin bei Wiederholung Ihrer Untersuchung mit ganz reinem Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, Ihre früheren Resultate in den Punkten, auf die es hier wesentlich ankomme, durchaus bestätigt gefunden hätten. Das *Papaverinmethyljodid*, in gelben Blättchen krystallisirt, zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J . 7 H_2O$ und schmolz, nach

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 732; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 708. — [2]) JB. f. 1888, 1213 f. — [3]) JB. f. 1885, 1695. — [4]) JB. f. 1888, 2262. — (Die daselbst, S. 2264 f., besprochene Arbeit E. v. Seutter's über das *Papaverin-Phenacylbromid* ist auch Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 899 abgedruckt.)

Verlust des Krystallwassers, bei 193 bis 195°[1]). Mit Silberoxyd gab es eine in Wasser lösliche *Base*, welche ein Carbonat bildete, und deren Haloïdsalze mit den entsprechenden, ursprünglichen Additionsproducten des Papaverins identisch waren; das *Platinsalz* stellte gelbe, wasserfreie Kryställchen vor, die ohne Zersetzung aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden konnten. Mit Kali dagegen lieferte das Papaverinmethyljodid eine in kaltem Wasser kaum, in Aether ziemlich leicht lösliche *Base*, welche kein Carbonat bildete, und deren Salze mit den Additionsproducten des Papaverins isomer waren; das *Platinsalz*, $[C_{20}H_{20}NO_4(CH_3)]_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$, war unkrystallinisch und wurde durch kochendes Wasser zersetzt.

Durch diese Bemerkungen wurde nun G. Goldschmiedt[2]), unter dessen Auspicien die angefochtene Arbeit ausgeführt war, veranlafst, über die *Alkylderivate des Papaverins* neue Versuche anzustellen. Letztere konnten zwar noch nicht alle Widersprüche aufklären, wiesen aber doch auf die thatsächliche Existenz zweier isomerer Reihen von Salzen hin. Die Alkylhalogen-Additionsproducte wurden durch Ammoniak nicht gefällt, während die Salzlösungen der mittelst Kali erhaltenen Basen damit zwar nie sofort einen Niederschlag lieferten, wohl aber, wenigstens bei genügender Concentration, nach längerem Stehen die freie Base in Krystallen absetzten. Die *Aethylbase* zeigte, bei 105° getrocknet, die von Stransky gefundene Zusammensetzung $(C_{20}H_{21}NO_4-C_2H_5)_2O$; sie schmolz im Krystallwasser unter 100°, wasserfrei bei 175 bis 180°. In heifsem Wasser war sie leicht löslich, in Aether dagegen, abweichend von den Angaben von Stransky, sowie Claus und Hüetlin, unlöslich; mit Kohlensäure ging sie keine Verbindung ein. Die *Platindoppelsalze* dieser

---

[1]) Vgl. die Schmelzpunkt-Angaben von Goldschmiedt (JB. f. 1885, 1698), welche sich auch schon in der Dissertation von Hüetlin bestätigt finden. Diese Dissertation ist übrigens nicht 1884, wie im JB. f. 1886, 1717, nach einem offenbaren Druckfehler in der krystallographischen Abhandlung von Beckenkamp, angegeben wurde, sondern erst 1886 erschienen. Dadurch werden denn auch die Abweichungen zwischen ihr und der auf voriger Seite sub [3]) citirten Mittheilung von Claus verständlicher. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 673; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 721.

Aethylbase sowohl als auch der analogen Methylbase wurden beide in Nadeln erhalten, welche einen den Formeln $2(C_{20}H_{21}NO_4-C_2H_5)_2PtCl_6 . 7H_2O$ und $(C_{20}H_{21}NO_4-CH_3)_2PtCl_6 . 3H_2O$ entsprechenden Krystallwassergehalt zeigten, während die aus den Aethyl- und Methyladditionsproducten erhaltenen Platinsalze wasserfrei krystallisirten. In Widerspruch mit allen diesen Thatsachen stellte sich nun aber die Beobachtung, dafs eine bromwasserstoffsaure Lösung der (mit Kali gewonnenen) Aethylbase Krystalle eines Bromids lieferte, welches sich von dem durch directe Addition erhaltenen *Papaverinäthylbromid* einzig durch das Verhalten seiner wässerigen Lösung gegen Ammoniak unterschied: letzteres brachte die Base wieder nach einiger Zeit zur Abscheidung. Der Verfasser läfst diese auffallende Erscheinung vorläufig unerklärt [1]. — Bezüglich der Krystallform des Papaverinäthylbromids ist v. Foullon, welcher dieselbe schon früher [2]) untersucht hatte, jetzt geneigt, mit Beckenkamp [3]) das monosymmetrische System anzunehmen. — Beim Kochen des Papaverinäthylbromids mit Kalilauge wird auch *Aethylamin* abgespalten, und zwar, der Annahme des Verfassers gemäfs, nach vorheriger Bildung obengedachter Papaverinäthylbase, welche demnach nicht am Kohlenstoff äthylirt sein würde. Daneben bildeten sich *zwei*, aus der verdünnten, alkalischen Lösung durch Salzsäure auszufällende *Körper*, welche durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennbar waren. Der schwer lösliche, $C_{19}H_{20\,(18?)}O_5$, schied sich in nahezu weifsen, bei 180 bis 181° schmelzenden Nädelchen ab, deren Lösung durch Oxydationsmittel intensiv blau gefärbt wurde; er enthielt noch sämmtliche vier Methoxyle des Papaverins. Der leichter lösliche war ebenfalls krystallisirbar, schmolz um 240° und zeigte ähnliche Farbenreactionen wie der erstgenannte.

Für die im Vorstehenden berührten Widersprüche glaubt Ad. Claus in einem kritischen Aufsatz „Ueber die durch Kali *aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen*“ [4]) folgende Erklärung geben zu können: Das sogenannte Aethyl-

---

[1]) Vgl. das folgende Referat. — [2]) JB. f. 1885, 1698. — [3]) JB. f. 1886, 1717. — [4]) J. pr. Chem. [2] 40, 465.

papaveriniumoxyd stellte keine einheitliche Verbindung vor. Es gab mit Bromwasserstoffsäure ein Gemisch von Papaverinäthylbromid und bromwasserstoffsaurem Aethylpapaverin; die Krystalle des ersteren waren durch letzteres verunreinigt, und ihre Lösung wurde demgemäfs durch Ammoniak präcipitirt. — Die Abspaltung von Aethylamin läfst der Verfasser hierbei unerörtert.

G. Goldschmiedt und H. Strache[1]) berichteten über *Papaverinsäure* und *Pyropapaverinsäure*[2]). Erstere, $C_{16}H_{13}NO_7$, wurde von Fr. Fuchs aus wässeriger Lösung in Krystallen mit 1 Mol. H_2O erhalten. Mit Hydroxylamin gab sie ein dem Phenylhydrazon entsprechendes (Keto-)*Oxim*, $C_{16}H_{14}N_2O_7$, welches aus Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 154 bis 157° anschofs und ein *Hydrochlorid* in gelben Nadeln lieferte[3]). — Von der Pyropapaverinsäure stellten Dieselben folgende Derivate dar: das *Calciumsalz*, $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ca.4H_2O$, haarfeine Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba.4H_2O$, mikroskopische, vierseitige Täfelchen; das *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{13}NO_5.HCl.H_2O$, orangerothe Nadeln; das *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{13}NO_4{=}N_2C_6H_6$, kleine, gelbe Prismen, die bei 210 bis 223° unter Zersetzung schmolzen; dessen *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{13}NO_4{=}N_2C_6H_6.HCl$, rothe Prismen; das *Oxim*, $C_{15}H_{14}N_2O_5$, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 226°; endlich dessen *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{14}N_2O_5.HCl.H_2O$, citronengelbe Nädelchen.

E. Merck[4]) berichtete über chemisch reines *Narceïn*. Er schied dasselbe aus dem durch Umkrystallisiren von allen Beimengungen befreiten *Hydrochloride* ab. Dieses Salz beobachtete Er in kurzen, derben Prismen, welche den der Formel $C_{23}H_{29}NO_9.HCl$ entsprechenden Säuregehalt zeigten, kein Krystallwasser enthielten und bei annähernd 163° schmolzen. Beim Uebergiefsen mit Wasser quoll es auf, unter Bildung von basischem Salz.

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 692; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 740. — [2]) JB. f. 1885, 1699, 1701 f.; f. 1888, 2259. — [3]) Weitere Abkömmlinge der Papaverinsäure haben Goldschmiedt und Strache in einer Mittheilung über „Orthodicarbonsäure des Pyridins“ (dieser JB.: Säuren der Fettreihe) beschrieben. — [4]) Chemikerzeit. 13, 525.

Letzteres war von überraschender Beständigkeit [1]); um ein davon ganz freies Alkaloïd zu gewinnen, mufs man daher bei der Zerlegung des Hydrochlorids Sorge tragen, die richtige Menge Alkali anzuwenden. Das chemisch reine Narceïn schmolz, wenn es nicht zu langsam erhitzt wurde, erst bei 170 bis 171° [2]), nachdem es 2 bis 3° vorher Sinterung gezeigt hatte. Sein Schmelzpunkt stimmte also mit dem des Pseudonarceïns [3]) sehr nahe überein. Das Narceïn reagirte ferner gegen Lackmus schwach alkalisch.

Dieser letzteren Angabe gegenüber hält P. C. Plugge [4]) an dem Ergebnifs Seiner früheren Titrationsversuche [5]) fest, denen zufolge das *Narceïn* gegen Lackmus sich ganz indifferent verhält [6]).

Aus einer hierdurch [7]) veranlafsten, zweiten Notiz von E. Merck [8]) über das *Narceïn* kann an dieser Stelle nur der Schlufssatz wiedergegeben werden: dafs Derselbe auch das *Laudanin* [9]) und das *Protopin* [10]) dargestellt und die Eigenschaften dieser Alkaloïde im Wesentlichen der vom Entdecker gegebenen Beschreibung entsprechend gefunden habe.

W. Roser [11]) beschrieb in einer fünften Abhandlung über das *Narcotin* [12]) zunächst einige neue Derivate des *Cotarnins*. Dafs letzteres in *Cotarninoxim* überführbar sei, ist bereits erwähnt. Dasselbe scheidet sich als *Hydrochlorid* ab, in Form gelblicher Nädelchen, $C_8H_6O_3{<}{}^{CH=NOH}_{CH_2-CH_2-NHCH_3} . HCl$, wenn man das Cotarnin mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten läfst. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes durch

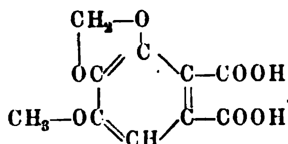
---

[1]) Vgl. hierüber, sowie über das normale Hydrochlorid: Petit, JB. f. 1872, 755 f.; Wright, JB. f. 1874, 865; Beckett und Wright, JB. f. 1875, 764; Plugge, JB. f. 1886, 1706. — [2]) Vgl. Roser, JB. f. 1888, 2270; Claus und Meixner, daselbst, S. 2274. — [3]) Roser, daselbst, S. 2269. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 401. — [5]) JB. f. 1887, 2449 f. — [6]) Vgl. auch JB. f. 1886, 1706. — [7]) Sowie durch eine Abhandlung von D. B. Dott über „*Narceïn* und seine Salze“, Pharm. J. Trans. [3] 20, 335. — [8]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 481. — [9]) Hesse, JB. f. 1871, 772; f. 1875, 136. — [10]) Derselbe, JB. f. 1871, 773 f. — [11]) Ann. Chem. 254, 334. — [12]) Erste bis vierte Abhandlung: JB. f. 1888, 2265 bis 2274.

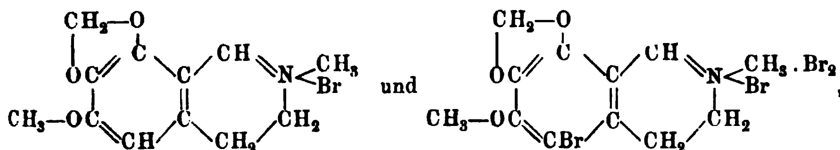
Soda gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildete das freie Cotarninoxim, $C_{12}H_{13}NO_3(NOH)$, kurze, glänzende Prismen, welche bei 150° sich gelb färbten und bei 165 bis 168° schmolzen. Es gab ein *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{16}N_2O_4)_2 . H_2PtCl_6 . 2 H_2O$, in Gestalt eines anfangs flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlages, sowie ein *Quecksilberdoppelsalz* in Nadeln. — Mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, ging das Cotarnin in *Benzoylcotarnin* über, welches aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln, $2 C_8H_6O_3 < {COH \atop C_2H_4-N(CH_3, C_7H_5O)} . H_2O$, krystallisirte und bei 122 bis 123° schmolz. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam lieferte dieses Benzoylderivat nur ein harziges Product; mit salzsaurem Hydroxylamin entstand *Benzoylcotarninoxim*, $C_8H_6O_3 < {CH=NOH \atop C_2H_4-N(CH_3, C_7H_5O)}$, welches aus Alkohol in spitzen Kryställchen vom Schmelzpunkt 165 bis 166° anschofs; das entsprechende *Phenylhydrazon* war zwar krystallisationsfähig, aber leicht zersetzlich. — Das *Cotarnmethinmethylchlorid* reagirte, wie schon früher erwähnt, ebenfalls mit Hydroxylamin; aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit schied sich indessen nicht das erwartete Aldoxim, sondern das um 1 Mol. Wasser ärmere *Nitril des Cotarnmethinmethylchlorids* ab, in feinen Krystallaggregaten der Zusammensetzung $2 C_8H_6O_3 < {C \equiv N \atop C_2H_4-N(CH_3)_3Cl} . 5 H_2O$. Das *Platindoppelsalz* dieses Nitrilammoniumchlorids bildete einen krystallinischen, unlöslichen Niederschlag, das *Quecksilberdoppelsalz* krystallisirte aus heifsem Wasser in Nadelgruppen. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Natronlauge spaltete sich das Ammoniumchlorid in Chlorwasserstoff, Trimethylamin und *Cotarnonnitril*, $C_8H_6O_3 < {C \equiv N \atop CH=CH_2}$, welches letztere, in Wasser unlöslich, aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 160° erhalten wurde und sich mit Brom zu *Cotarnonnitrildibromid*, $C_{11}H_9Br_2NO_3$, einem in Prismen vom Schmelzpunkt 140° krystallisirenden Körper, vereinigte. — Bei der Oxydation des *Cotarnons* $\left(C_8H_6O_3 < {COH \atop CH=CH_2}\right)$ zu Cotarnsäure

$\left(C_8H_6O_3<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right)$ entsteht als Zwischenproduct eine als *Cotarnlactonsäure* bezeichnete Verbindung. Dieselbe läfst sich vor weiterem Angriff der Chamäleonlösung schützen, wenn man letztere so langsam zusetzt, dafs das in viel Wasser vertheilte Cotarnon Zeit findet, sich aufzulösen; man verwendet dabei gleiche Theile Cotarnon und Kaliumpermanganat. Die vom Mangansuperoxyd (welches sich übrigens erst nach einigem Stehen oder beim Erwärmen ausschied) abfiltrirte, mit Essigsäure schwach übersättigte und dann eingedampfte Flüssigkeit setzte beim Erkalten das aus der Cotarnlactonsäure gebildete *Cotarnlacton*, $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CO\diagdown\\ O\\CH\diagup\end{matrix}-CH_2(OH)$, in glänzenden, kleinen Krystallen ab. Aus Alkohol wurde dasselbe in schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 154° gewonnen. Ammoniak oder Sodalösung liefsen es unverändert wieder auskrystallisiren, freie Alkalien lösten es unter Salzbildung. Aus der concentrirten Lösung des Natronsalzes schied Salzsäure ein Oel ab, welches sich beim Erwärmen in die Krystalle des Lactons umwandelte und wohl die Cotarnlactonsäure selbst, $C_8H_6O_3<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)-CH_2(OH)\end{matrix}$, vorstellte. Doch scheint diese auch in krystallisirter Form erhältlich zu sein; eine Lösung des Lactons in heifsem Wasser gab nämlich einmal feine Blättchen, welche unter Zersetzung zwischen 90 und 100° schmolzen, dann wieder erstarrten und darauf den oben angegebenen Schmelzpunkt des Anhydrids zeigten. Das *Baryumsalz* bildete Krystallkrusten der Zusammensetzung $(C_{11}H_{11}O_7)_2Ba . 5H_2O$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das Lacton in *Acetylcotarnlacton*, $C_{11}H_9O_6(C_2H_3O)$, übergeführt, welches aus Eisessig in Krystallen vom Schmelzpunkt 174° resultirte; mit Benzoësäureanhydrid erhitzt, lieferte es *Benzoylcotarnlacton*, $C_{11}H_9O_6(C_7H_5O)$, das aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 184° krystallisirte. — Was die *Cotarnsäure* (siehe oben) anbetrifft, so hat sich die Vermuthung, dafs sie eine Methylmethylentrioxyphtalsäure sei, durchaus bestätigt. Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure lieferte sie, wie voraus-

zusehen, 1 Mol. Jodmethyl; bei fünfstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150 bis 160° gab sie eine aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche zwar ihrer geringen Menge wegen nicht analysirt werden konnte, ihrem ganzen Verhalten nach aber unzweifelhaft *Gallussäure* war. Danach mufs die Cotarnsäure eine *Methylmethylengallocarbonsäure* sein. Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf Wasserbadtemperatur erhitzt, spaltete sie eine Carboxylgruppe ab, unter Bildung einer Säure $C_9H_8O_5$, welche als *Methylmethylengallussäure* anzusprechen ist. Diese krystallisirte in feinen Nadeln, welche bei 190° Erweichung, bei 210° Schmelzung zeigten. Ihr *Barymsalz*, $(C_9H_7O_5)_2Ba$ (bei 110°), und ihr *Calciumsalz*, $(C_9H_7O_5)_2Ca$ (bei 110°), bildeten sehr feine, kugelförmig vereinigte Nadeln. Brom, zur Lösung der Cotarnsäure in Eisessig gesetzt, verdrängte beide Carboxylgruppen und erzeugte *Methylmethylentribrompyrogallol*, $C_6Br_3(OCH_3)<^{O}_{O}>CH_2$, welches aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 160° krystallisirte. Es bleibt nun für die Cotarnsäure noch die Wahl zwischen zwei Structurformeln zu treffen: der Verfasser entscheidet sich für die folgende:



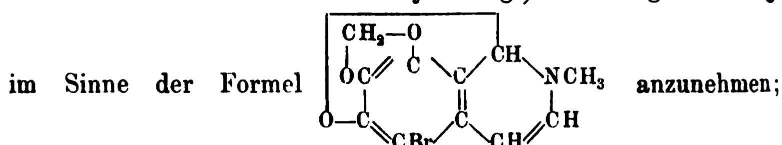
Hiermit harmoniren nämlich die nachstehenden Formeln für das *bromwasserstoffsaure Cotarnin* (*Cotarniumbromid*) und das sogenannte *bromwasserstoffsaure Bromcotarnindibromid* [1]) (*Bromcotarninsuperbromid*):



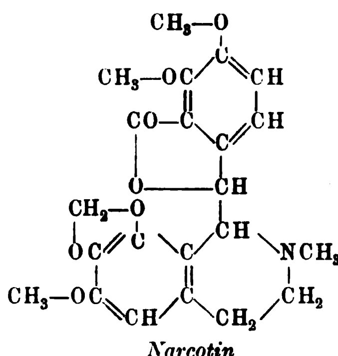
in welchen das Methoxyl in Parastellung zu demjenigen Kohlenstoffatom sich befindet, welches im freien Cotarnin die Aldehydgruppe bildet. Diese Stellung ist aber deshalb wahrscheinlich, weil sie

[1]) Wright, JB. f. 1877, 882 f.

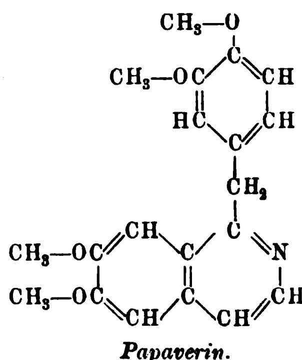
gestattet, bei der Bildung des *Bromtarconins* aus dem Bromcotarninsuperbromid (welche unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff und 1 Mol. Brommethyl erfolgt) eine Ringschliefsung im Sinne der Formel



anzunehmen; letztere enthält, wie ersichtlich, die chromophore Gruppe der Rosolsäure und erklärt sonach, wie Roser argumentirt, die intensive Färbung des Bromtarconins. — Für das *Narcotin*, welches *Meconin-Hydrocotarnin* ist, gelangt Derselbe somit zu der folgenden Structurformel, deren Vergleich mit der daneben gestellten Formel des Papaverins [1]) die Verwandtschaft beider Alkaloïde erkennen läfst:



Narcotin



Papaverin.

Diese Formel, nach welcher also das Narcotin, wie das Papaverin, ein Derivat des Benzylisochinolins ist, trägt auch der optischen Activität desselben [2]) Rechnung. Mit ihrer Aufstellung darf auch die Structur des *Oxynarcotins* [3]) als im Wesentlichen klargelegt gelten [4]).

Eine sechste Abhandlung Desselben [5]) über das *Narcotin* betrifft in ihrem ersten Theile die Einwirkung von Jodmethyl auf *Cotarnin* in alkoholischen Lösungen. Es entstehen hierbei

---

[1]) Siehe JB. f. 1888, 2261. — [2]) Hesse, JB. f. 1875, 135. — [3]) Beckett und Wright, JB. f. 1876, 811. — [4]) Bezüglich des *Hydrastins* siehe S. 2005. — [5]) Ann. Chem. 254, 359.

nach der Gleichung: $C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH=O\\CH_2-CH_2-NH(CH_3)\end{matrix}\begin{matrix}+(C_nH_m)OH\\+CH_3J\end{matrix}$

$= C_8H_6O_3<\begin{matrix}CH(OC_nH_m)-N(CH_3)_2J\\CH_2-CH_2\end{matrix} + H_2O$, die Methylammoniumverbindungen von Alkylderivaten eines Oxyhydrocotarnins. Das *Methoxylhydrocotarninmethyljodid*, $2C_{14}H_{20}NO_4J.H_2O$, ist, vom Krystallwasser (welches bei 120 bis 130° entweicht) abgesehen, mit dem Cotarnmethinmethyljodid isomer[1]). Es schofs aus Wasser in gelben Nadeln an, aus Alkohol in compacten Krystallen, und schmolz bei 173°. Die daraus durch Silberoxyd in Freiheit gesetzte, stark alkalisch reagirende *Base* spaltete beim Kochen ihrer Lösung Dimethylamin ab. Mit Chlorsilber setzte sich das Jodid zu einem sehr leicht löslichen *Chloride* um, das ein *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{20}NO_4)_2PtCl_6$, als orangegelben, dendritisch krystallisirten Niederschlag lieferte. — Das *Aethoxylhydrocotarninmethyljodid*, $2C_{15}H_{22}NO_4J.H_2O$, krystallisirte aus Wasser oder Alkohol in glänzenden, spitzen Blättchen vom Schmelzpunkt 168°. Das *Isobutoxylhydrocotarninmethyljodid*, $C_{17}H_{26}NO_4J.H_2O$, bildete kugelig aggregirte Nadeln, oder auch Blättchen, welche gegen 120° sich verflüssigten. — Der zweite Theil der Arbeit handelt von der Spaltung des *Tarconinmethylhydroxyds* durch Kochen mit Barythydrat. Die bei dieser Reaction erhaltene Flüssigkeit ergab nämlich, auf geeignetem Wege weiter behandelt, eine mit der früher unter dem Namen Methyltarconinsäure beschriebene Substanz, wieder abgesehen vom Krystallwasser, isomere Verbindung, welche, wenn sie auch kein schwer lösliches Baryumsalz gab, doch der Methylbromtarconinsäure v. Gerichten's[2]) entschieden ähnlicher war, als jene. Es scheint daher angebracht, die Bezeichnung *Methyltarconinsäure* auf diese neue, mit Barythydrat gewonnene Verbindung zu übertragen, die andere, durch blofses Kochen mit Wasser erhaltene dagegen in *Pseudomethyltarconinsäure* umzutaufen. Die eigentliche Methyltarconinsäure war in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich, sie krystallisirte in gelben, flachen Nadeln der

---

[1]) Ueber die analogen, isomeren Methylderivate des Hydrastinins vgl. S. 2005 f. — [2]) JB. f. 1882, 1102 f.

Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3 . 2H_2O$ und schmolz bei 244°. Ihre Alkalisalze wurden durch Kohlensäure zerlegt. Mit Salzsäure vereinigte sie sich zu einem in weifsen Prismen oder Nädelchen krystallisirenden *Hydrochloride*, $C_{11}H_{11}NO_3 . HCl . H_2O$, das ein amorph ausfallendes *Platindoppelsalz* gab, mit Schwefelsäure zu einem ebenfalls weifsen, kleine Prismen bildenden Salze, dessen Analyse auf ein krystallwasserhaltiges *saures Sulfat*, $C_{11}H_{11}NO_3 . H_2SO_4$, hindeutete.

W. Kerstein[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss des *Hydrastins*. In dieser Arbeit, welche als eine Fortsetzung derjenigen von Schmidt und Wilhelm[2]) anzusehen ist, finden sich auch einige Versuche mit dem *Narcotin* beschrieben, welche aus systematischen Rücksichten hier zunächst zu referiren sind. Dieselben bezweckten, weitere Anhaltspunkte für die Parallelisirung der beiden Alkaloïde zu gewinnen. In der That konnte denn auch das Narcotin durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Chromsäure zu Opiansäure und Cotarnin oxydirt werden. Mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung gab es nur Opiansäure, indem das daneben in erster Phase jedenfalls gebildete Cotarnin unter Kohlensäure-Entwickelung weiter zersetzt worden war. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung resultirte Hemipinsäure; Cotarnin konnte auch in diesem Falle nicht beobachtet werden, es entstand jedoch, als an Stelle des übermangansauren Kaliums das Baryumsalz angewendet wurde. Durch Acetylchlorid wurde das Narcotin nicht angegriffen; es verhielt sich in dieser Beziehung merkwürdiger Weise anders als das Hydrastin (s. u.). Bei der trockenen Destillation im Wasserstoffstrome lieferte es Meconin und Trimethylamin. — Das *Hydrastin* gab bei vorsichtigem Erhitzen im Wasserstoffstrome ebenfalls diese beiden Destillationsproducte. Durch Kochen mit Acetylchlorid wurde es in ein Derivat übergeführt, welches aus der grün fluorescirenden alkoholischen Lösung in centimeterlangen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 190° anschofs und die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$ eines *Acetylhydrastins* zeigte[3]). Dasselbe war in

---

[1]) Zeitschr. Naturw. 61, 565. — [2]) JB. f. 1888, 2276 ff. — [3]) Die hierfür

verdünnten Säuren unlöslich; beim Erhitzen damit spaltete es den Essigsäurerest nicht wieder ab. Ein analoges Benzoylderivat konnte nicht dargestellt werden. Die Acetylverbindung ist vielleicht ähnlich constituirt, wie das *Aethylhydrastin*[1]). Letzteres erhielt der Verfasser in citronengelben, etwas grünlich schillernden Krystallen, die bei 127° schmolzen und auf $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6$ stimmende Zahlen geben. Das *Aethylhydrastinplatindoppelchlorid*, $[C_{21}C_{20}(C_2H_5)NO_6]_2 . H_2PtCl_6$, und das entsprechende *Goldsalz*, $C_{21}H_{20}(C_2H_5)NO_6 . HAuCl_4$, bildeten flockige, wasserfreie Niederschläge. — Durch Erhitzen mit Wasser, bis auf 200°, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte das Hydrastin nicht, wie in Analogie mit dem Narcotin zu erwarten gewesen wäre (in Opiansäure und Hydrohydrastinin), gespalten werden. Es gab mit Phenylhydrazin keine Reaction. Dafs es zwei Methoxyle enthält, fand sich durch neue Bestimmungen nach Zeisel's Methode bestätigt; im Einklang damit lieferte das *Hydrastinin*, nach letzterer behandelt, keinen irgend nennenswerthen Niederschlag von Jodsilber. — Bei zehnstündigem Kochen des Hydrastins (15 g) mit Jod (30 g) und 90procentigem (300 g) Alkohol erfolgte nach der Gleichung: $C_{21}H_{21}NO_6 + 6J + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{10}NO_2J_3 + 3HJ$ eine Zerlegung des Alkaloïds in Opiansäure und das dem Tarconiumtrijodid oder Tarconinmethylsuperjodid[2]) entsprechende *Hydrastonintrijodid*. Letzteres schied sich in rothbraunen Nadeln aus. Es wurde, in heifsem Wasser vertheilt resp. gelöst, mittelst Schwefelwasserstoffs in das *Hydrastoninjodid*, $C_{11}H_{10}NO_2J$, verwandelt, welches sich aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten in derben Krystallen absetzte. Durch Behandlung mit Chlorsilber wurde daraus weiter das *Hydrastoninchlorid* erhalten; dieses, $C_{11}H_{10}NO_2Cl . H_2O$, krystallisirte in langen, weifsen Nadeln; es gab eine bläulich fluorescirende Lösung, welche durch Alkalien nicht gefällt wurde, und lieferte ein *Platinsalz*, $(C_{11}H_{10}NO_2)_2PtCl_6$, in sehr schwer löslichen

---

sich berechnende Kohlenstoff-Procentzahl ist im Original durch einen Druckfehler entstellt: sie mufs nicht 64,04, sondern 64,94 heifsen. Gefunden wurde im Mittel 65,11 Proc. — [1]) Eijkman, JB. f. 1886, 1727; Schmidt und Wilhelm, a. a. O. — [2]) Siehe JB. f. 1888, 2265.

Kryställchen, ein *Goldsalz*, $C_{11}H_{10}NO_2AuCl_4$, in ebenfalls schwer löslichen, gelben Nadeln, und ein *Quecksilbersalz*, $C_{11}H_{10}NO_2Cl . HgCl_2$, in leichter löslichen, federbartartigen Krystallen. Die aus dem Hydrastoninjodid durch Silberoxyd gewonnene *Base* spaltete beim Kochen mit Wasser oder Barythydrat keinen Formaldehyd ab; es scheint daher, dafs bei der Bildung des letzteren aus dem Tarconium- oder Tarconinmethylhydroxyd [1]) die in diesem vorhandene Methoxylgruppe betheiligt sei [2]). — In Bezug auf die *Salze des Hydrastins* macht der Verfasser noch die folgenden Mittheilungen: Das *Hydrochlorid* [3]) wurde durch Leiten von Salzsäuregas auf die ätherische Lösung des Alkaloïds als weifse, mikrokystallinische Abscheidung erhalten, welche, über Schwefelsäure getrocknet, der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6 . HCl$ entsprach. Das *Hydrobromid* wurde auf analogem Wege ebenfalls in mikrokrystallinischer Form erzielt und gab, im Exsiccator getrocknet, die von der Formel $C_{21}H_{21}NO_6 . HBr$ verlangte Menge Bromsilber. Das *Hydrojodid*, nach derselben Methode bereitet, gab auf $C_{21}H_{21}NO_6 . HJ$ stimmende Zahlen; es konnte auch durch Versetzen der Chloridlösung mit Jodkalium als krystallinischer Niederschlag gefällt werden [3]), der sich aber beim Abfiltriren gummiartig zusammenballte. Das *Sulfat* [4]), gleichfalls durch Zusammenbringen der Componenten in ätherischer Lösung abgeschieden, zeigte sich, über Schwefelsäure getrocknet, nach $C_{21}H_{21}NO_6 . H_2SO_4$ zusammengesetzt. Das amorphe *Goldsalz* schmolz, entgegen den Angaben von Schmidt und Wilhelm, erst bei 132°, nachdem es bei 116° zu sintern begonnen hatte; es enthielt im Mittel 26,45 Proc. Gold, während die Formel $C_{21}H_{21}NO_6 . HAuCl_4$ 27,22 Proc. erfordert. — Schliesslich bleibt noch zu erwähnen, dafs aus der *Hydrastiswurzel* auch *Phytosterin*, $C_{26}H_{44}O . H_2O$, in Blättchen vom Schmelzpunkt 133°, isolirt wurde.

M. Freund [5]) theilte in einer vierten und einer fünften Abhandlung über das *Hydrastin* [6]) weitere Beobachtungen über das

---

[1]) JB. f. 1888, 2267. — [2]) Roser spricht dagegen in der S. 1994 ff. referirten Abhandlung die Ansicht aus, dafs der Formaldehyd der Methylengruppe entstamme. — [3]) Mahla, JB. f. 1863, 456. — [4]) Power, JB. f. 1884, 1396. — [5]) Ber. 1889, 456, 1156. — [6]) Erste Abhandlung (mit Will)

Hydrastinin ($C_{11}H_{13}NO_3$) und dessen Abkömmlinge mit. Das *jodjodwasserstoffsaure Hydrastinin* (*Hydrastiniumtrijodid*), $C_{11}H_{12}NO_2J_3$, erhielt Er aus verdünntem Weingeist in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 134°; in Wasser war es, auch in der Wärme, schwer löslich. Beim Kochen von Hydrastinin mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung entstand das *salzsaure Hydrastininoxim*, welches sich beim Erkalten der Lösung in Blättern, $C_{10}H_{12}NO_2-CH=NOH.HCl$, ausschied. Das freie *Hydrastininoxim*, $C_{10}H_{12}NO_2-CH=NOH$, krystallisirte aus Alkohol in weifsen Nadeln, die bei 145 bis 146° schmolzen. Es gab ein *Platinsalz*, $(C_{11}H_{15}N_2O_3)_2PtCl_6$, in Form eines krystallinischen Niederschlages. Mit Essigsäureanhydrid reagirte es lebhaft, unter Bildung von *Diacetylhydrastininoxim*, $C_{10}H_{11}O_2{<}^{CH=NO(C_2H_3O)}_{N(C_2H_3O)}$, einer in schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 121 bis 122° auftretenden Substanz. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge löste sich diese leicht auf, und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wurde dann *Monoacetylhydrastininoxim* ausgefällt. Dasselbe bildete Krystalle der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_2{<}^{CH=NOH}_{N(C_2H_3O)}.2H_2O$, welche nach dem Entwässern bei 139 bis 140° schmolzen. — Bei der Einwirkung von Bromdampf auf eine wässerige Lösung von bromwasserstoffsaurem Hydrohydrastinin entstand eine rothe Abscheidung, aus welcher durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisirung des Rückstandes aus heissem Wasser weifse, breite Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkt 280° erhalten wurden. Diese stellten das *Hydrobromid* einer Base vor, welche, durch Alkali gefällt, aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 125° anschofs und entweder $C_{11}H_{11}Br_2NO_2$, *Dibromhydrohydrastinin*, oder $C_{11}H_9Br_2NO_2$ war; der Verfasser hält letzteres für wahrscheinlicher, doch sollte ein *Dibromhydrastinin* die Elemente einer Molekel Wasser mehr enthalten. — Durch Oxydation des Hydrastinins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wurde

---

JB. f. 1886, 1822; zweite und dritte Abhandlung (mit Demselben): JB. f. 1887, 2188 ff.

das *Oxyhydrastinin* ($C_{11}H_{11}NO_3$) gewonnen, ein Derivat, dessen Analogon in der *Cotarnin*-Reihe darzustellen, der Verfasser, nebenbei bemerkt, vergeblich bemüht war. Dasselbe wurde seinerseits durch weitergehende Einwirkung des übermangansauren Kali's zu einer als *Hydrastininsäure* bezeichneten Verbindung oxydirt, welche, in kaltem Wasser schwer löslich, aus der vom Manganhyperoxyd abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden konnte. Sie krystallisirte in breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 164° und gab ein *Baryumsalz*, welches aus der mit Alkohol versetzten, wässerigen Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln anschofs.

Diese Säure hat, wie Derselbe und S. Lachmann[1]) in einer sechsten Abhandlung über das *Hydrastin* constatirten, die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_6$. Ihr Baryumsalz ist $(C_{11}H_8NO_6)_2Ba . 5H_2O$[2]). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure lieferte die Hydrastininsäure unter Kohlensäureentwickelung eine in Wasser beinahe unlösliche, aus Eisessig in derben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{10}H_7NO_4$, welche bei 233° schmolz und das *Methylimid* einer als *Hydrastsäure* bezeichneten Säure $C_9H_6O_6$ vorstellte. Letztere entstand aus dem Methylimid beim Kochen mit starker Kalilauge, wobei intermediär ihr bei 224° schmelzendes *saures Methylaminsalz*, $C_9H_5O_6[NH_3(CH_3)]$ sich bildete. Aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, krystallisirte die Hydrastsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Beim Erhitzen (auf die Schmelztemperatur?) gab sie ein *Anhydrid* ($C_9H_4O_5$), beim Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung ihren *Dimethylester*. Durch rauchende Salpetersäure wurde sie in eine bei 101° schmelzende Verbindung übergeführt, welche sich identisch mit dem von Jobst und Hesse[3]) aus Piperonylsäure dargestellten *Dinitrobrenzcatechin-Methylenäther*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2(NO_2)_2$, erwies. Sie is

[1]) Ber. 1889, 2322. — [2]) Die analytischen Daten für dieses finden sich schon in der fünften Abhandlung, bei deren Abfassung indessen die Zusammensetzung der Hydrastininsäure noch nicht richtig erkannt war. — [3]) JB. f. 1879, 926.

danach als *Piperonylcarbonsäure* oder *Methylendioxyphtalsäure*, $CH_2<^{O_{[1]}}_{O_{[2]}}>C_6H_2<^{COOH_{[4]}}_{COOH_{[3 \text{ oder } 5]}}$, charakterisirt; ihr Methylimid kann also $CH_2O_2=C_6H_2<^{CO}_{CO}>NCH_3$ geschrieben werden. Indem die Verfasser dann weiter für die Hydrastininsäure den Structurausdruck $CH_2O_2=C_6H_2<^{CO-NH(CH_3)}_{CO-COOH}$ entwickeln, gelangen Sie, in Uebereinstimmung mit den Schlufsfolgerungen Roser's[1]), für das *Oxyhydrastinin* zu der Formel $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO-N(CH_3)}_{CH_2-CH_2}$ (CO–N und CH_2–CH_2 verbunden) und für das *Hydrastinin* zur folgenden $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CHO}_{CH_2-CH_2}\diagup NH(CH_3)$.

Diese Formeln werden in einer siebenten Abhandlung von M. Freund[2]) über das *Hydrastin* des Weiteren begründet. Er kommt in derselben auf die inzwischen auch von Roser[3]) berührte Einwirkung von Jodmethyl auf das *Hydrastinin* zurück. Die in einer früheren Abhandlung[4]) über diese Reaction gemachte Angabe war irrig; das Product, welches beim Digeriren des Hydrastinins mit einem Ueberschufs von Jodmethyl — mit oder ohne Zusatz von Aether — entsteht, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in leichter lösliches *jodwasserstoffsaures Hydrastinin* (*Hydrastiniumjodid*) und schwerer lösliches *Methylhydrastininmethyljodid* oder, wie der Verfasser vorzieht zu sagen, *Trimethylhydrastylammoniumjodid*, $CH_2O_2=C_6H_2<^{CHO}_{C_2H_4}\diagup N(CH_3)_3J$. Letzteres bildete schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 267°. Das entsprechende *Chlorid* $[C_{10}H_9O_3N(CH_3)_3Cl]$ krystallisirte wasserhaltig, gab aber das Wasser leicht ab und schmolz dann bei 212 bis 213°; es lieferte ein *Platinsalz*, $(C_{13}H_{18}NO_3)_2PtCl_6$, als gelbe, krystallinische Fällung. Mit salzsaurem Hydroxylamin reagirte das Jodid unter Bildung von *Methylhydrastininoximmethyljodid*, $CH_2O_2=C_6H_2<^{CH=NOH}_{C_2H_4-N(CH_3)_3J}$,

---

[1]) JB. f. 1888, 2274. — [2]) Ber. 1889, 2329. — [3]) JB. f. 1888, 2272 f. — [4]) JB. f. 1887, 2189.

das sich in gelblich gefärbten Nadeln abschied und bei 250° sich zersetzte. Das hieraus gewonnene *Chlorid* schmolz bei etwa 245°, das *Platinsalz* fiel in dunkelrothbraunen, feinen Krystallen nieder. Beim Erwärmen mit Alkalilauge erlitt das Trimethylhydrastylammoniumjodid die schon von Roser[1]) beobachtete Spaltung in Jodwasserstoff, Trimethylamin und ein dem Cotarnon analoges, aldehydartiges Product, welches Freund als *Hydrastal* bezeichnet. Dasselbe schied sich als krystallinisch erstarrendes Oel ab; in Wasser auch in der Wärme nur wenig löslich, krystallisirte es aus Alkohol in schwach gelblichen, rhombischen Tafeln, welche bei 78 bis 79° schmolzen. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{10}H_8O_3$, welche sich in $CH_2O_2{=}C_6H_2{<}{CHO \atop CH{=}CH_2}$ auflösen läfst. Es gab ein *Phenylhydrazon*, $C_7H_4O_2{<}{CH{=}N_2H(C_6H_5) \atop CH{=}CH_2}$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 103 bis 104°; mit Natriumamalgam entstand ein bei 82 bis 83° schmelzbares, in feinen, weifsen Nadeln krystallisirendes *Reductionsproduct*; bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali lieferte das Hydrastal ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° auftretendes *Oxydationsproduct*, welches sich nicht in kohlensaurem Natron, wohl aber in starker Kalilauge auflöste, und aufserdem eine bei circa 170° schmelzende Säure, die zwar ihrer geringen Menge wegen noch nicht genauer untersucht werden konnte, zweifelsohne aber mit der aus der Hydrastininsäure gewonnenen *Hydrastsäure* $[CH_2O_2{=}C_6H_2(COOH)_2]$ identisch war. — Mit einem Gemisch von Jodmethyl und Methylalkohol gab das Hydrastinin, ganz analog dem Cotarnin[2]), ein mit dem Trimethylhydrastylammoniumjodid isomeres Derivat

$$CH_2O_2{=}C_6H_2{<}\begin{matrix}CH(OCH_3){-}N(CH_3)_2J \\ | \\ CH_2{-\!-\!-\!-}CH_2\end{matrix}$$

, welches der Verfasser als *Hydrastininmethinmethyljodid* bezeichnet[3]); dasselbe wurde in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 230 bis 232° erhalten. Gegen Alkali war es beständig. Mit Chlorsilber setzte es sich

---

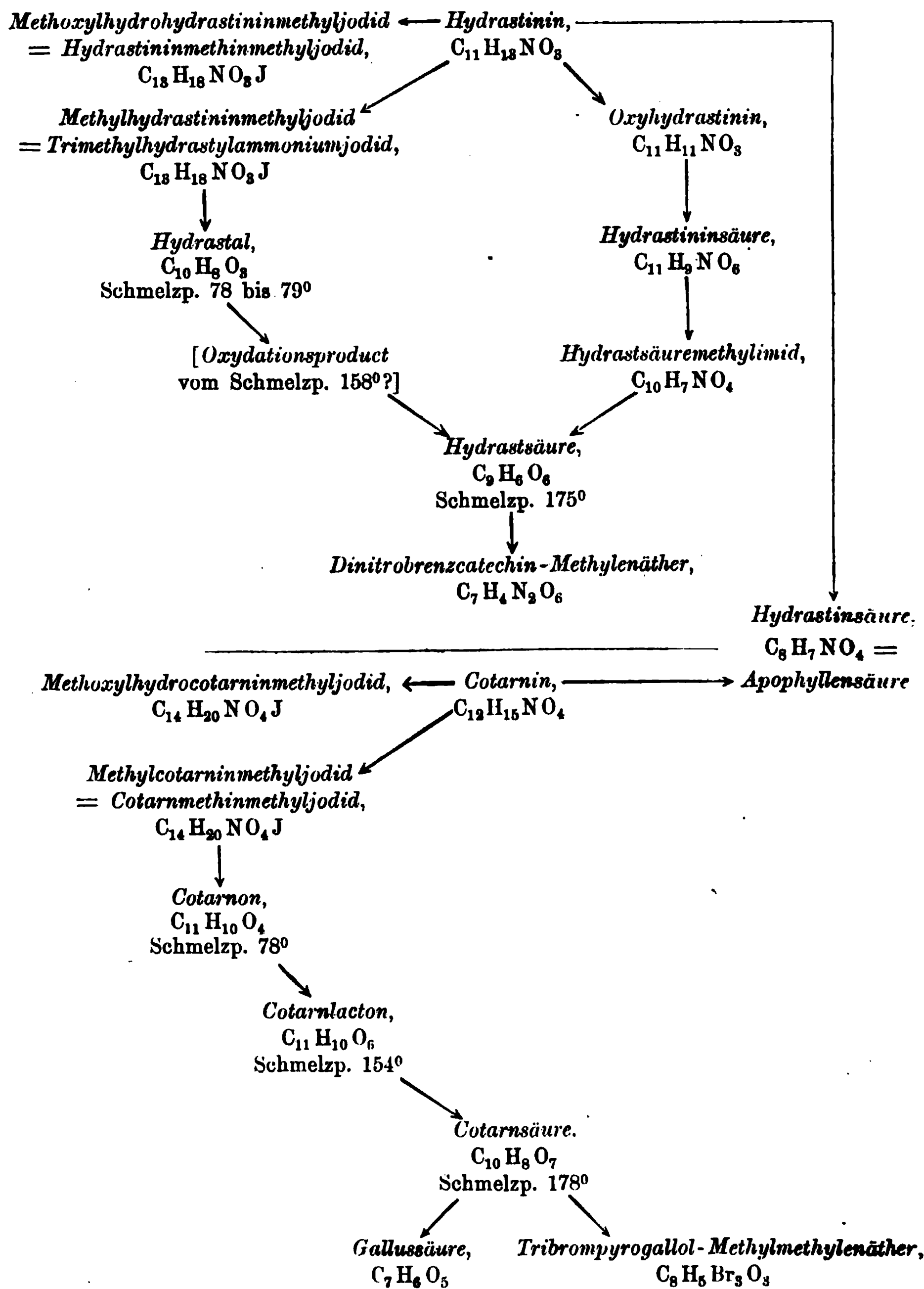
[1]) JB. f. 1888, 2272 f. — [2]) Roser, dieser JB., S. 1998 f. — [3]) Das *Hydrastininmethinmethyljodid* von Freund entspricht also nicht dem *Cotarnmethinmethyljodid* von Roser!

zu einem *Chloride* um, welches beim Eindampfen der Lösung als allmählich erstarrendes Oel zurückblieb und ein krystallinisches *Platinsalz*, $(C_{13}H_{18}NO_3)_2PtCl_6$, lieferte. — Zur besseren Uebersicht über die Beziehungen der hier und in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Derivate des Hydrastinins diene umstehende Tabelle, in welche auch die correspondirenden Abkömmlinge des Cotarnins aufgenommen sind. — Zu erwähnen bleibt schliefslich noch, dafs die in der ersten Abhandlung [siehe Note[6]) auf S. 2002] angeführte, stickstofffreie Substanz aus der *Hydrastiswurzel Meconin* ist[1]).

W. H. Perkin jun.[2]) begann eine Untersuchung über *Berberin*. Dafs diesem wirklich die — zuerst von Perrins[3]) aufgestellte — Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ zukommt, wurde durch Analysen des Nitrats, des Hydrojodids und des Platinsalzes bestätigt gefunden. Der Krystallwassergehalt des lufttrockenen Alkaloïds ergab sich — mit der Angabe von Schilbach[4]) mehr als mit der von Schmidt und Court[5]) übereinstimmend — dem Verhältnifs $2C_{20}H_{17}NO_4 . 11H_2O$ entsprechend; bei 100° entwichen davon nur 6 Mol. Einen eigentlichen Schmelzpunkt zeigte das Berberin, entgegen Fleitmann[6]), nicht; über 160° erhitzt, zersetzte es sich zu einer braunschwarzen Masse. Mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin schien es nicht zu reagiren, ebenso wenig mit Phosphoroxy- und -pentachlorid. Das *Hydrochlorid* wurde in Nadeln mit 2 Mol. H_2O beobachtet. — Bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung erhielt Derselbe, als Er die Ingredientien in ähnlichem Verhältnifs anwandte, wie es Schilbach[7]) gethan hatte, den Angaben des letzteren entsprechend, als Hauptproduct *Hemipinsäure*, welche mit 1 Mol. H_2O krystallisirte, bei 177 bis 178° schmolz und durch Ueberführung in das bei 96° schmelzende Aethylimid[8]) genauer identificirt wurde; daneben etwas Oxalsäure und eine in Wärzchen vom Schmelzpunkt 238 bis 242° auftretende Säure $C_8H_5NO_6 . H_2O$, welche wahrscheinlich *Berberonsäure* war. Als Er aber auf je

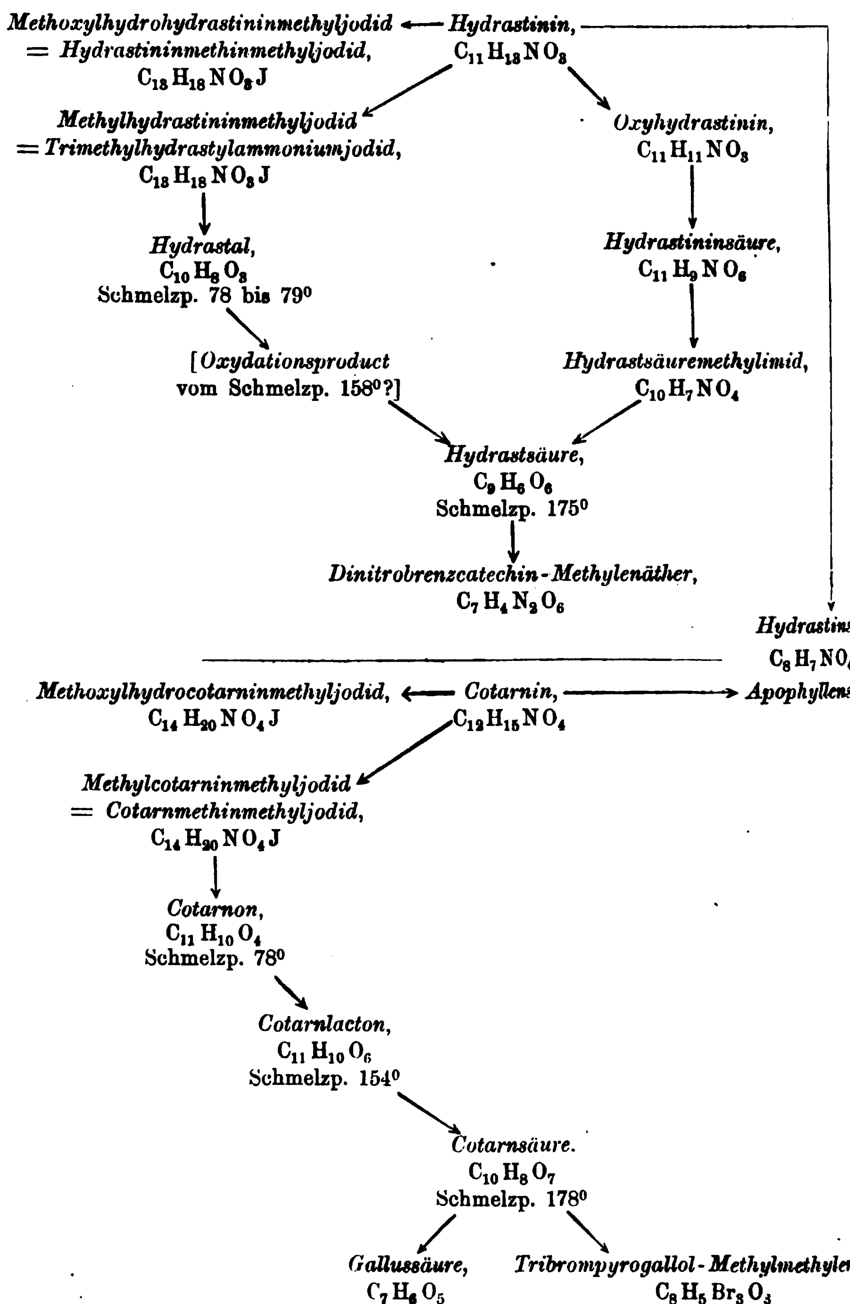
---

[1]) In der vierten Abhandlung mitgetheilt. — [2]) Chem. Soc. J. 55, 63. — [3]) JB. f. 1862, 379. — [4]) JB. f. 1856, 1722. — [5]) JB. f. 1883, 1352. — [6]) Berzelius' JB. 27, 354. — [7]) JB. f. 1886, 1723. — [8]) Vgl. JB. f. 1888, 2259.


Methoxylhydrohydrastininmethyljodid = *Hydrastininmethinmethyljodid*, $C_{13}H_{18}NO_3J$
Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$
Methylhydrastininmethyljodid = *Trimethylhydrastylammoniumjodid*, $C_{13}H_{18}NO_3J$
Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3$
Hydrastal, $C_{10}H_8O_3$ Schmelzp. 78 bis 79°
Hydrastininsäure, $C_{11}H_9NO_6$
[*Oxydationsproduct* vom Schmelzp. 158°?]
Hydrastsäuremethylimid, $C_{10}H_7NO_4$
Hydrastsäure, $C_9H_6O_6$ Schmelzp. 175°
Dinitrobrenzcatechin-Methylenäther, $C_7H_4N_2O_6$
Hydrastinsäure, $C_8H_7NO_4$ = *Apophyllensäure*
Methoxylhydrocotarninmethyljodid, $C_{14}H_{20}NO_4J$
Cotarnin, $C_{12}H_{15}NO_4$
Methylcotarninmethyljodid = *Cotarnmethinmethyljodid*, $C_{14}H_{20}NO_4J$
Cotarnon, $C_{11}H_{10}O_4$ Schmelzp. 78°
Cotarnlacton, $C_{11}H_{10}O_6$ Schmelzp. 154°
Cotarnsäure, $C_{10}H_8O_7$ Schmelzp. 178°
Gallussäure, $C_7H_6O_5$
Tribrompyrogallol-Methylmethylenäther, $C_8H_5Br_3O_3$

5 g Berberin, gelöst in $^1/_4$ Liter Wasser von 90°, nicht mehr als 9 g Kaliumpermanganat, die zusammen mit $1^1/_2$ g Kaliumcarbonat in $^1/_2$ Liter Wasser von derselben Temperatur gelöst waren, einwirken liefs, gewann Er, wieder neben Hemipinsäure (s. u.), Verbindungen, welche noch alle 20 Kohlenstoffatome des Alkaloïds enthielten. Bei der Isolirung derselben verfuhr Er, einer von Goldschmiedt[1]) beim Papaverin angewandten Methode folgend, in der Art, dafs Er zunächst das Manganhyperoxyd mittelst schwefliger Säure in Lösung brachte. Es blieb dabei ein unlöslicher Rückstand (*A*). Dieser wurde mit Sodalösung behandelt, welche eine *Säure* $C_{20}H_{19(17?)}NO_9$, vom Schmelzpunkt 141 bis 142°, aufnahm, der Rest dann in 4 Thln. kochender, 90 procentiger Essigsäure gelöst, welche beim Erkalten eine *Verbindung* $C_{20}H_{17}NO_8$, vom Schmelzpunkt 236 bis 237°, absetzte. Das Filtrat von dieser, wieder zum Kochen erhitzt und mit $^1/_4$ Vol. Wasser verdünnt, schied nach dem Abkühlen eine *Verbindung* $C_{20}H_{17}NO_7$ vom Schmelzpunkt 150° aus. Die von dem ursprünglichen Rückstande (*A*) abfiltrirte Lösung (*B*) wurde eingedampft, von auskrystallisirenden unorganischen Salzen abfiltrirt und dann mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung gab beim Concentriren eine sandige Abscheidung, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in zwei Körper zerlegt werden konnte: der schwerer lösliche bestand aus einer bei 178 bis 179° schmelzenden *Säure* $C_{20}H_{19}NO_9$ — welche also wahrscheinlich mit der oben erwähnten Säure isomer war — der leichter lösliche aus *Hemipinsäure*. Letztere wurde in diesem Falle wasserfrei beobachtet und schmolz schon bei 159 bis 160°; sie krystallisirte ferner aus der wässerigen Lösung langsamer aus, als die bei dem ersten Oxydationsversuch erhaltene Hemipinsäure, so dafs der Verfasser zwei Modificationen der Säure anzunehmen geneigt ist[2]). Bezüglich der anderen Oxydationsproducte bleibt noch Folgendes zu erwähnen: Die erstgenannte *Säure*, $C_{20}H_{19(17?)}NO_9$, schied sich aus heifsem Methylalkohol in schwach gelblichen Warzen oder Plättchen aus; sie gab ein fast farbloses, krystallinisches *Baryumsalz*, welches, bei 100° getrocknet, auf $C_{20}H_{17}NO_9Ba$

[1]) JB. f. 1886, 1718. — [2]) Vgl. hierzu JB. f. 1888, 2260.


Methoxylhydrohydrastininmethyljodid
= Hydrastininmethinmethyljodid,
$C_{13}H_{18}NO_3J$
Hydrastinin,
$C_{11}H_{13}NO_3$
Methylhydrastininmethyljodid
= Trimethylhydrastylammoniumjodid,
$C_{13}H_{18}NO_3J$
Oxyhydrastinin,
$C_{11}H_{11}NO_3$
Hydrastal,
$C_{10}H_8O_3$
Schmelzp. 78 bis 79°
Hydrastininsäure,
$C_{11}H_9NO_6$
[Oxydationsproduct
vom Schmelzp. 158°?]
Hydrastsäuremethylimid,
$C_{10}H_7NO_4$
Hydrastsäure,
$C_9H_6O_6$
Schmelzp. 175°
Dinitrobrenzcatechin-Methylenäther,
$C_7H_4N_2O_6$
Hydrastin
C_8H_7NO
Methoxylhydrocotarninmethyljodid,
$C_{14}H_{20}NO_4J$
Cotarnin,
$C_{12}H_{15}NO_4$
Apophyllen
Methylcotarninmethyljodid
= Cotarnmethinmethyljodid,
$C_{14}H_{20}NO_4J$
Cotarnon,
$C_{11}H_{10}O_4$
Schmelzp. 78°
Cotarnlacton,
$C_{11}H_{10}O_6$
Schmelzp. 154°
Cotarnsäure.
$C_{10}H_8O_7$
Schmelzp. 178°
Gallussäure,
$C_7H_6O_5$
Tribrompyrogallol-Methylmethyle
$C_8H_5Br_3O_3$

5 g Berberin, gelöst in 1/4 Liter Wasser von [illegible] Kaliumpermanganat, die zusammen mit 1 [illegible] 1/2 Liter Wasser von derselben Temperatur [illegible] liefs, gewann Er, wieder neben Hemipinsäure [illegible] welche noch alle 20 Kohlenstoffatome des [illegible] Bei der Isolirung derselben verfuhr Er, einer [illegible] beim Papaverin angewandten Methode fol[illegible] Er zunächst das Manganhyperoxyd mitte[illegible] in Lösung brachte. Es blieb dabei ein [illegible] (*A*). Dieser wurde mit Sodalösung behan[illegible] $C_{20}H_{19(17?)}NO_9$, vom Schmelzpunkt 141 [illegible] Rest dann in 4 Thln. kochender, 90 procen[illegible] welche beim Erkalten eine *Verbindung* C_2[illegible] punkt 236 bis 237°, absetzte. Das Filtrat [illegible] Kochen erhitzt und mit 1/4 Vol. Wasser [illegible] dem Abkühlen eine *Verbindung* $C_{20}H_{17}NO$[illegible] aus. Die von dem ursprünglichen Rü[illegible] Lösung (*B*) wurde eingedampft, von ausk[illegible] ischen Salzen abfiltrirt und dann mit [illegible] die ätherische Lösung gab beim Conce[illegible] cheidung, welche durch Umkrystallisir[illegible] Körper zerlegt werden konnte: der sch[illegible] iner bei 178 bis 179° schmelzenden *Sä*[illegible] lso wahrscheinlich mit der oben erwäh[illegible] er leichter lösliche aus *Hemipinsäure*. [illegible] alle wasserfrei beobachtet und schmolz [illegible] e krystallisirte ferner aus der wässerig[illegible] s die bei dem ersten Oxydationsversu[illegible] dafs der Verfasser zwei Modification[illegible] neigt ist[2]). Bezüglich der anderen Oxy[illegible] olgendes zu erwähnen: Die erstgena[illegible] hied sich aus heifsem Methylalkoh[illegible] arzen oder Plättchen aus; sie gab ei[illegible] hes *Barymsalz*, welches, bei 100° getr[illegible]

[1]) JB. f. 1886, 1718. — [2]) Vgl. hierzu JB. [illegible]

stimmende Zahlen gab. Die zweite *Verbindung*, $C_{20}H_{17}NO_8$, bildete glitzernde Blätter; sie löste sich in Ammoniak oder Kalilauge beim Erwärmen auf und lieferte ein weifses, gelatinöses *Silbersalz*[1]). Die dritte *Verbindung*, $C_{20}H_{17}NO_7$, stellte nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure, Alkohol oder kochendem Wasser glänzende Platten vor; aus heifser Kalilauge schien sie unverändert auszukrystallisiren. Die letztgenannte *Säure*, $C_{20}H_{19}NO_9$, endlich trat ebenfalls in farblosen Platten auf, die in Alkohol schwer löslich waren. — Derselbe studirte des Weiteren das Verhalten des Berberins gegen Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen mit dieser ging dasselbe unter Abspaltung zweier Methylgruppen in eine als *Berberolin* bezeichnete, in freiem Zustand äufserst oxydable Base über, deren orangefarbiges, amorphes *Sulfat* die Zusammsetzung $(C_{18}H_{13}NO_4)_2 . H_2SO_4 . 2 H_2O$ zeigte. — In der Kalischmelze liefert das Berberin, wie Hlasiwetz und v. Gilm[2]) gefunden haben, als Hauptproduct die „*Berberinsäure*“[3]), $C_8H_8O_4 . H_2O$. Perkin stellte die letztere nach den Angaben dieser Forscher dar, deren Resultate Er dabei bestätigt fand. Die Berberinsäure gab in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Sodasolution erst violett, dann tiefroth wurde. Bei 145° zeigte sie Erweichen; bei circa 165° schmolz sie unter Spaltung in Kohlensäure und syrupförmiges *Homobrenzcatechin* ($C_7H_8O_2$).

R. Reichwald[4]) führte eine Untersuchung des *Fumarins*[5]) aus. Zur Darstellung desselben wurde das zerkleinerte Kraut der *Fumaria officinalis* mit 80 procentigem Weingeist macerirt, nach mehrtägiger Einwirkung die Lösung abgegossen und der Alkohol durch Destillation unter Luftverdünnung verjagt; die zurückbleibende, sauer reagirende Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen von ausgeschiedenem Harz, Chlorophyll und Oel abfiltrirt von weiteren Antheilen derartiger Substanzen durch Behandeln

1) Die für dasselbe mitgetheilte Formel sei hier, weil inzwischen corrigirt, fortgelassen. — 2) JB. f. 1864, 406 f. — 3) Ueber eine andere „*Berberinsäure*“ vgl. JB. f. 1888, 2280. — 4) Russ. Zeitschr. Pharm. 28 161, 177, 193, 209, 225. — 5) Vgl. Peschier, Berzelius' JB. 11, 245 Hannon, JB. f. 1852, 550; Preufs, JB. f. 1866, 482.

mit Aether gereinigt, nach Entfernung der Reste des letzteren mit Natriumdicarbonat übersättigt und dann wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand desselben wurde mit 2 procentiger Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt, von abgeschiedenen, braunen Flocken filtrirt, wieder alkalisch gemacht und abermals mit Chloroform durchgeschüttelt. Der beim Verdampfen des letzteren resultirende, braun gefärbte, harzige Rückstand wandelte sich beim Behandeln mit Alkohol in ein weifses Krystallmehl des Alkaloïds um, welches schliefslich durch Krystallisation aus Chloroform völlig rein erhalten wurde. Eine weitere Menge des Alkaloïds wurde aus der, wie oben erwähnt, nach dem Destilliren des ursprünglichen Auszuges sich ergebenden Abscheidung von Harz etc. gewonnen [1]). 45 kg trockenes Kraut lieferten derart 15 g Base, entsprechend etwa 0,035 Proc. Das Fumarin krystallisirte in farblosen, (anscheinend?) monoklinen Prismen; es schmolz bei 198,87° (!corr.). Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{21}H_{19}NO_4$ ausgedrückt, welche verlangt: C 72,20; H 5,44; N 4,01 Proc., während gefunden wurde: C 71,72; H 5,34; N 4,16 Proc. Dieser Formel genügte auch die Menge Schwefelsäure, welche bei der Titration, unter Anwendung von Lackmuspapier, zur Sättigung verbraucht wurde. Zur Lösung erforderte 1 Thl. des Alkaloïds bei 18,5°: Benzol 78,7; gewöhnlichen (0,728) Aether 690,2; absoluten Aether 822,9; absoluten Alkohol 828,95; Wasser 3183,0; Petroläther 12226,0; Chloroform dagegen nur 11,2 Thle. Es war optisch inactiv. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit violetter Färbung auf, in concentrirter Salpetersäure mit blafsgelber Farbe, die nach einiger Zeit hellbraun wurde; mit Erdmann's Reagens gab es erst Gelb, dann Grün und Violett; mit Molybdänschwefelsäure zunächst Violett, dann ein dunkles Grün; mit Vanadinschwefelsäure intensives Smaragdgrün, das langsam in ein gelbliches Grün überging. Die einfachen Salze des Fumarins waren durchweg gut krystallisirbar, von bitterem Geschmack. Das *Hydrochlorid* und *Nitrat* bildeten lange, farblose Nadeln,

---

[1]) Vgl. Jürgens, Ueber Aconitin-Darstellung, JB. f. 1885, 1722.

welche, ebenso wie das *Hydrobromid* und *-jodid*, schwer löslich waren; das *Sulfat* leicht lösliche, monokline Prismen, das *Acetat* sehr leicht lösliche, spitze Nadeln. Das *Golddoppelsalz*, ein brauner, amorpher Niederschlag, enthielt, bei 110° getrocknet, 28,5 Proc. Metall, in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{21}H_{19}NO_4 . HAuCl_4$ (nach welcher sich 28,6 berechnen); im *Platinsalz*, das ebenfalls nur amorph beobachtet wurde, zeigte sich, nach dem Trocknen bei 110°, der Metallgehalt etwas geringer, als er nach der Formel $(C_{21}H_{19}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$ sein sollte: gefunden 16,75, berechnet *(C. L.)* 17,55 Proc. Das *Quecksilberjodid-doppelsalz* war nach $C_{21}H_{19}NO_4 . HJ . HgJ_2$ zusammengesetzt. Mit Bromwasser gab das in Form des Sulfats gelöste Fumarin eine zersetzliche *Bromverbindung* als dunkelgelben Niederschlag. — Zum Vergleich mit dem Fumarin stellte Reichwald auch das *Corydalin* [1]) aus den Knollen von *Corydalis cava* dar, wobei Er zunächst denselben Weg einschlug, wie bei der Extraction des erstgenannten Alkaloïds. Die Reinigung des mit Chloroform ausgeschüttelten Corydalins wurde jedoch durch Ueberführung in das *Hydrochlorid* bewirkt, welches aus der wässerigen Lösung in fast farblosen Nadelbüscheln anschofs. Aus diesem Salze durch Natriumdicarbonat wieder abgeschieden und mit Chloroform aufgenommen, resultirte das Alkaloïd beim Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallen, welche nach mehrmaliger Umkrystallisirung ganz farblos erschienen. Rasch erhitzt, schmolz es bei 197° (corr.), während es bei langsamer Temperatursteigerung von 190° an allmählich verkohlte. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{19}NO_2$ dargestellt, welcher die Werthe C 78,68; H 6,22; N 4,59 Proc. entsprechen; gefunden wurde: C 78,40; H 6,11; N 4,49 Proc. Im Einklang mit dieser (von den früher aufgestellten erheblich abweichenden) Formel war die Menge Oxalsäure, welche zur Neutralisation verbraucht wurde, ebenso der Metallgehalt des *Golddoppelsalzes*, $C_{20}H_{19}NO_2 . HAuCl_4$. Mit concentrirter Schwefelsäure gab das Corydalin erst nach Stunden eine blasse Violettfärbung, mit concentrirter Salpetersäure da-

[1]) JB. f. 1866, 480.

gegen sofort intensives Goldgelb; Molybdänschwefelsäure erzeugte eine anfangs smaragdgrüne, dann schmutzig violette Farbenreaction.

O. Hesse [1]) machte Mittheilung über neue *Verbindungen von Salzen linksdrehender Chinaalkaloïde mit Phenolen* [2]). Als eine heifse, wässerige Lösung von Chininmonosulfat mit einer solchen von Phenol in äquimolekularer Menge versetzt wurde, fiel beim Erkalten das *saure Chininphenolsulfat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 . C_6H_6O . 3H_2O$, in zarten, weifsen Nadeln aus. Diese Verbindung ist aber nicht sehr beständig: versucht man, sie aus heifsem Wasser umzukrystallisiren, so erscheint an ihrer Stelle das bekannte *neutrale Chininphenolsulfat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . SO_3 . C_6H_6O . 2H_2O$. Auch das schon von Malin [3]) beschriebene *saure Chininresorcinsulfat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 . C_6H_6O_2 . 1^1/_2 H_2O$, welches der Verfasser in weifsen Warzen erhielt, krystallisirte aus der Lösung in heifsem Wasser nicht als solches, sondern als *neutrales Sulfat* wieder aus, in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln der Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . SO_3 . C_6H_6O_2 . 1^1/_2 H_2O$. Ganz analog gaben die noch sonst dargestellten sauren Phenolsulfate: das *saure Chininhydrochinonsulfat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 . C_6H_6O_2 . H_2O$ (sattgelbe Nadeln), das *saure Chininpyrogallolsulfat*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 . C_6H_6O_3 . 2H_2O$ (goldglänzende Prismen), und das *saure Cinchonidinpyrogallolsulfat*, $C_{19}H_{22}N_2O . SO_3 . C_6H_6O_3 . 3H_2O$ (gelbe Prismen), beim Umkrystallisiren die entsprechenden Neutralverbindungen: das *neutrale Chininhydrochinonsulfat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . SO_3 . C_6H_6O_2$ (farblose, schwer lösliche Nadeln), das *neutrale Chininpyrogallolsulfat*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . SO_3 . C_6H_6O_3 . 2H_2O$ (farblose Nädelchen), und das *neutrale Cinchonidinpyrogallolsulfat* (zarte, weifse Nadeln). Aufser diesen Verbindungen beschrieb Hesse noch die folgenden: das *neutrale Chininbrenzcatechinsulfat*, $Ch_2 . SO_3 . C_6H_6O_2 . 2H_2O$; das *neutrale Chininorcinsulfat*, $Ch_2 . SO_3 . C_7H_8O_2 . 2H_2O$; das *neutrale Cinchonidinresorcinsulfat*, $Cchd_2 . SO_3 . C_6H_6O_2 . 5H_2O$; das *neutrale Cinchonidinhydrochinonsulfat*, $Cchd_2 . SO_3 . C_6H_6O_2$

---

[1]) Pharm. Zeitg. 34, 191. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2195. — [3]) JB. f. 1866, 633. Vgl. auch Hlasiwetz, JB. f. 1865, 594.

$.4^1/_2 H_2O$; das *Chininresorcinhydrochlorid*, das *Chininhydrochinonhydrochlorid* und das *Chininbrenzcatechinhydrochlorid*, sämmtlich $(Ch.HCl)_2.C_6H_6O_2.2H_2O$, endlich das *Chininpyrogallolhydrochlorid*, $(Ch.HCl)_2.C_6H_6O_3.2H_2O$. Diese Salze traten durchgängig in farblosen Nadeln auf, die sich allerdings zum Theil bald braun färbten. Gegen Eugenol, welches, wie Derselbe früher [1]) gezeigt hat, mit Chinin selbst sich leicht verbindet, verhält das Chininsulfat sich indifferent; auch mit Thymol vereinigte es sich nicht. — Das neutrale Chininhydrochinonsulfat, sowie das Chininhydrochinonhydrochlorid stellen ausgezeichnete Fiebermittel vor.

Zd. H. Skraup [2]) gelang es, aus den bei der Oxydation des *Chinins* mit Chromsäure neben Chininsäure entstehenden syrupösen Producten [3]) das auch aus dem „Cinchoninsyrup" gewonnene *Cincholoipon* [4]) — so schreibt Er jetzt statt „Cincholeupon" — abzuscheiden. Dasselbe ist in dem nach Bindung der sauren Bestandtheile (s. u.) an Baryt oder Bleioxyd in Alkohol löslich verbleibenden Antheile enthalten und wurde daraus durch abgestufte Fällung in Gestalt der *Quecksilberchlorid-Doppelverbindung* isolirt; diese bildete Krystallkörner, welche in heifsem Wasser nach vorhergehendem Schmelzen sich auflösten und in trockenem Zustande um 145° schmolzen. Das hieraus erhaltene *Cincholoiponhydrochlorid*, $C_9H_{17}NO_2.HCl$, wurde durch Ueberführung in das bei 203° schmelzende *Goldsalz* und das *Acetylderivat*, welches den Schmelzpunkt 122 bis 123° zeigte, genauer identificirt. Die Ausbeute war allerdings nur gering, immerhin etwa gleich grofs wie beim Cinchonin. Die bei der Oxydation des letzteren gewonnene *Cincholoiponsäure* [4]) war unter den oben erwähnten, sauren Bestandtheilen des Chininsyrups zweifelsohne ebenfalls vorhanden,

---

[1]) JB. f. 1865, 442. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 39; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 22. — [3]) Vgl. JB. f. 1881, 938. — [4]) Vgl. JB. f. 1888, 2282 ff. — Die daselbst mitgetheilten Krystallmessungen von K. Lippitsch sind auch in der Zeitschr. Kryst. 15, 500 erschienen. Ebenso sind die in die Abhandlung von Königs und Comstock, JB. f. 1887, 2204 ff.. eingeflochtenen Messungen einiger *Cinchen-Derivate* von W. Muthmann in der genannten Zeitschrift, 15, 390 und 391, nochmals veröffentlicht.

konnte daraus aber nicht in krystallisirter Form abgeschieden werden. Dagegen gelang es, diese Säure in reinem Zustande zu erhalten, als nicht das Chinin selbst, sondern das *Chitenin* der Oxydation mit Chromsäure unterworfen wurde. Das Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4$ [1]), entsteht bekanntlich bei vorsichtiger Behandlung von Chinin mit übermangansaurem Kali. Bezüglich seines Verhaltens wird eingeschaltet, dafs es bei mäfsig langsamem Erhitzen beträchtlich niedriger, als früher angegeben, nämlich schon bei (240 bis) 265°, schmolz, ein *Hydrobromid*, $C_{19}H_{22}N_2O_4 . 2 HBr . H_2O$, in leicht löslichen Nädelchen gab, durch Acetylchlorid in *Monoacetylchitenin* übergeführt wurde, eine Base, welche, ebenso wie ihr *Hydrochlorid* und *Platinsalz*, $C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O_4 . H_2PtCl_6 . 2^1/_2 H_2O$, nur amorph auftrat; dafs es ferner mit Phenylhydrazin nicht reagirte, mit Natriumamalgam aber ein amorphes Reductionsproduct lieferte, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist. Zur Oxydation wurden 10 g Chitenin mit 30 g Schwefelsäure in 200 g Wasser gelöst und 20 g Chromsäure in 40 g Wasser bei Siedetemperatur allmählich hinzugesetzt; die Reaction vollzog sich unter lebhafter Kohlensäureentwickelung. Neben Cincholoiponsäure entstanden dabei hauptsächlich *Chininsäure* ($C_{11}H_9NO_3$) und *α-Carbocinchomeronsäure* ($C_8H_5NO_6$). Diese wurden zuerst in Form ihrer Kupfersalze ausgefällt. Die Abscheidung der *Cincholoiponsäure* erfolgte dann, wie früher, durch subsequente Ueberführung in das Baryum- und das Bleisalz, welche beide aus der wässerigen Lösung durch Alkohol niedergeschlagen wurden; das Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, sodann Salzsäure zugegeben und das so zunächst als Syrup erhaltene *Hydrochlorid* der Cincholoiponsäure mittelst einiger Partikelchen der aus Cinchonin gewonnenen Substanz zur Krystallisation gebracht. Es zeigte die Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_4 . HCl$ und den Schmelzpunkt 193 bis 194°; besonders interessant ist, dafs es sich auch in optischer Beziehung identisch mit der aus dem Cinchonin dargestellten Verbindung erwies. Die aus dem Hydrochlorid abgeschiedene freie Cincholoiponsäure bildete grofse Krystalle, $C_8H_{13}NO_4 . H_2O$, welche

---

[1]) JB. f. 1879, 797 f.

lufttrocken bei 126 bis 127°, entwässert bei 225 bis 226° schmolzen; sie zeigte, bei $c = 4$, $t = 20^0$ und $l = 200$ mm, $\alpha = +2^0 25'$. während bei dem Präparat aus Cinchonin unter denselben Bedingungen sich $a = +2^0 24'$ ergab. — Zur Darstellung der Cincholoiponsäure ist es übrigens nicht nöthig, das Chitenin erst zu isoliren: man kann vielmehr die nach der Oxydation des Chinins mit Chamäleonlösung resultirende, vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit direct weiter mit Chromsäure oxydiren.

H. Schniderschitsch[1]) gewann derart auch aus dem *Cinchonidin* die *Cincholoiponsäure*, indem Er das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Alkaloïd zunächst durch Behandlung mit Kaliumpermanganat, unter Eiskühlung, in *Cinchotenidin*[2]) überführte und letzteres, ohne es erst aus der vom Manganhyperoxyd getrennten Lösung abzuscheiden — nur bei einem Vorversuch wurde reines Cinchotenidin, das der Verfasser von Skraup erhalten hatte, benutzt — mit Chromsäure (die mit der geeigneten Menge Schwefelsäure zusammen gelöst war) weiter oxydirte. Die Reaction verläuft nach der Gleichung[3]):



$$C_{18}H_{20}N_2O_3 + O_3 = C_{10}H_7NO_2 + C_8H_{13}NO_4.$$

Cinchotenidin — *Cinchoninsäure*[4]) — *Cincholoiponsäure*

Die Cinchoninsäure setzte sich aus der nach Ausfällung des Chromoxyds mit Schwefelsäure übersättigten, von Kaliumsulfat durch Alkohol befreiten und dann stark eingedampften Flüssigkeit direct in Nadeln ab. Die Cincholoiponsäure wurde aus der von jenen abgegossenen Mutterlauge als Bleisalz abgeschieden und dann so, wie es im vorigen Referat beschrieben, in das krystallisirte Hydrochlorid, $C_8H_{13}NO_4 . HCl$, umgewandelt. Sie war wiederum rechtsdrehend. Die Behandlung der Cincholoiponsäure mit Jodäthyl führte zu keinem bestimmten Resultat. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° entstand die dem Acetylderivat entsprechende *Benzoylcincholoiponsäure*, eine beim Verdunsten der wässerigen Lösung als Firnifs zurückbleibende Verbindung, deren

---

1) Monatsh. Chem. **10**, 51; Wien. Akad. Ber. (IIb) **98**, 34. — 2) Skraup und Vortmann, JB. f. 1878, 888 f. — 3) Im Original steht falsch: $C_{18}H_{22}N_2O_3 + O_4 = C_{10}H_7NO_2 + C_8H_{13}NO_4 + H_2O$. — 4) Vgl. Skraup, JB. f. 1879, 812.

basisches Kupfersalz, ein grüner Niederschlag, die Zusammensetzung $3\,C_8H_{10}(C_7H_5O)NO_4Cu\,.\,Cu(OH)_2\,.\,2\,H_2O$ zeigte.

J. Würstl[1]) erhielt auf ganz analoge Weise aus dem *Chinidin* ebenfalls *Cincholoiponsäure*. Das Alkaloïd, in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst, wurde demnach zuerst einer vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und die vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche das *Chitenidin*[2]) enthielt, nachdem sie zweckentsprechend eingeengt war, direct weiter mit dem Chromsäuregemisch behandelt. Die Oxydation vollzieht sich nach der Gleichung:



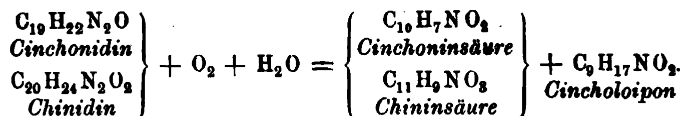
$$\underset{\textit{Chitenidin}}{C_{19}H_{22}N_2O_4} + O_3 = \underset{\textit{Chininsäure}}{C_{11}H_9NO_3} + \underset{\textit{Cincholoiponsäure}}{C_8H_{13}NO_4}.$$

Sowohl die Cincholoiponsäure, als auch die Chininsäure wurden aus der zunächst so, wie im vorstehenden Referat angedeutet, verarbeiteten Reactionsflüssigkeit als Bleisalz abgeschieden. Dasjenige der Chininsäure fiel aus der mit Bleicarbonat gekochten, filtrirten und eingedampften wässerigen Lösung beim Erkalten als pulveriger Niederschlag aus, während das in kaltem Wasser leicht lösliche Bleisalz der Cincholoiponsäure aus dem Filtrat durch Alkohol präcipitirt wurde. Das hieraus durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure erhaltene, unter Zuhülfenahme des von Skraup aus Cinchonin dargestellten Präparates zur Krystallisation gebrachte Cincholoiponsäurehydrochlorid zeigte sich wieder rechtsdrehend; ebenso die freie Cincholoiponsäure.

Zd. H. Skraup und J. Würstl[3]) ergänzten die in den vorstehenden Abhandlungen über *Cinchonidin* und *Chinidin* gemachten Angaben noch durch den Nachweis, dafs, wie aus Cinchotenidin und Chitenidin Cincholoiponsäure, so aus den intacten Alkaloïden selbst bei der Oxydation mit Chromsäure wiederum das *Cincholoipon* entstehe — offenbar nach der Gleichung:

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 65; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 48. — [2]) Forst und Böhringer, JB. f. 1882, 1108; vgl. auch die im JB. f. 1881, 938 f. besprochene Abhandlung von Skraup, in welcher angegeben ist, dafs Pawlowsky das dem Chitenin entsprechende Chinidinderivat dargestellt habe. — [3]) Monatsh. Chem. 10, 220; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 213.



$$\left.\begin{array}{c} C_{19}H_{22}N_2O \\ \textit{Cinchonidin} \\ C_{20}H_{24}N_2O_2 \\ \textit{Chinidin} \end{array}\right\} + O_2 + H_2O = \left\{\begin{array}{c} C_{10}H_7NO_2 \\ \textit{Cinchoninsäure} \\ C_{11}H_9NO_3 \\ \textit{Chininsäure} \end{array}\right\} + \begin{array}{c} C_9H_{17}NO_2. \\ \textit{Cincholoipon} \end{array}$$

Das Cincholoipon-*Hydrochlorid* schmolz bei 200° und zeigte, gleichgültig ob aus dem erst- oder dem letztgenannten Alkaloïde gewonnen, dieselbe schwache Linksdrehung, wie die aus Cinchonin bereitete Verbindung. — Aus dem *Chinicin* (dem Umlagerungsproduct sowohl des Chinins wie des Chinidins) erhielten Sie ebenfalls rechtsdrehendes Cincholoiponsäurehydrochlorid und schwach linksdrehendes Cincholoiponhydrochlorid. Ersteres wurde, wie Sie hinzufügen, durch Pum auch aus dem *Cinchonicin* (dem Umlagerungsproduct des Cinchonins und des Cinchonidins) dargestellt. — Diese Resultate dürften mit der Ansicht, welche Pasteur[1]) über die gegenseitigen Beziehungen der hier behandelten China-Alkaloïde ausgesprochen hat, recht wohl vereinbar sein. Erwähnt sei im Anschlufs hieran noch, dafs die *Chininsäure*, wie nicht anders zu erwarten, sich optisch inactiv verhielt.

H. Strache[2]) erhielt bei der Oxydation von *Chinoïdin* (800 g) mit concentrirter Salpetersäure (26 kg) 9,1 Proc. *α-Carbocinchomeronsäure* (73 g), 4,9 Proc. *Cinchomeronsäure*[3]) (48 g der Salzsäureverbindung) und 4,3 Proc. *Cinchoninsäure* (34 g), aufserdem eine *Mononitrochinolinmonocarbonsäure*, $C_9H_5(NO_2)N(COOH)$ — zweifelsohne *Mononitrocinchoninsäure* [*C. L.*]. Diese letztere schmolz unter Zersetzung oberhalb 280°; in Wasser war sie kaum löslich; in concentrirter Salzsäure dagegen löste sie sich leicht auf, unter Bildung eines in Blättern krystallisirenden *Hydrochlorids*. Letzteres gab beim Erhitzen, indem sich Chlorwasserstoff und Kohlensäure abspalteten, ein perlmutterglänzendes Sublimat des von La Coste[4]) entdeckten *p*[5])-*Mononitrochinolins*, $C_9H_6(NO_2)N$, welches bei der Umkrystallisirung aus heifsem Wasser in feinen

---

[1]) JB. f. 1853, 474. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 642; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 631. — [3]) Vgl. Goldschmiedt und Strache, über „Orthodicarbonsäuren des Pyridins", dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — [4]) JB. f. 1883, 1315. — [5]) Nicht *ana*-, wie Strache versehentlich schreibt.

Nadeln vom Schmelzpunkt 153 bis 154° anschofs und ein *Platinsalz* in gelben Nädelchen lieferte. — Bei der Oxydation des *Chinins* mit Salpetersäure erzielte Strache eine Ausbeute von 44,2 Proc. *Cinchomeronsäure*[1]); Er hält es deshalb für wahrscheinlich, dafs aus 1 Mol. des Alkaloïds sich 2 Mol. der Säure bilden, in welchem Falle die theoretische Ausbeute allerdings 102,8 Proc. betragen würde.

E. Jungfleisch und E. Léger[2]) gaben, in Ergänzung Ihrer früheren Mittheilungen über die aus *Cinchonin* erhaltenen *Isomerisations-* und *Oxyderivate*[3]), eine nähere Charakterisirung des *α-Oxycinchonins*. Dieses wird jetzt als in abgeplatteten Prismen krystallisirend beschrieben; es schmilzt gegen 252° und reagirt nicht nur gegen Lackmus, sondern auch gegen Phenolphtaleïn alkalisch; gleichwohl löst sich der in den Salzlösungen durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag im überschüssigen Reagens wieder auf. Das α-Oxycinchonin giebt basische und neutrale Salze, erstere von schwach alkalischer, letztere von saurer Reaction, fast alle gut krystallisirbar. Näher untersucht wurden folgende: das schwer lösliche *basische Hydrochlorid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HCl . H_2O$, lange, wollige, um 230° schmelzende Nadeln; das *basische Hydrobromid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HBr . H_2O$, kurze, bei 232° schmelzende Prismen; das *basische Hydrojodid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HJ . H_2O$, lange, prismatische, wieder um 230° schmelzende Nadeln; das (basische?) *Platinsalz*, amorph, in kochendem Wasser unlöslich, $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltend; das *Goldsalz*, gelbe Nadeln mit 1 Mol. H_2O; das *basische Oxalat*, $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2 . C_2H_2O_4 . 2\,H_2O$, feine, in der Kälte wenig lösliche Nadeln. Das *α-Oxycinchoninmonomethyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . CH_3J$, krystallisirte aus Wasser in perlmutterglänzenden Lamellen vom Schmelzpunkt 241 bis 242°, das *Dimethyldijodid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2\,CH_3J$, in gelben Prismen, die ebenfalls gegen 241° schmolzen. Das *Oxycinchoninmonoäthyljodid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . C_2H_5J . H_2O$, schied sich aus Alkohol in kurzen, aus Wasser in langen, gestreiften Prismen ab, vom Schmelzpunkt

[1]) Vgl. Weidel und v. Schmidt, JB. f. 1879, 802 f. — [2]) Compt. rend. 108, 952. — [3]) JB. f. 1887, 2202 f.; f. 1888, 2285 f.

251°; das *Diäthyldijodid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2 C_2H_5J$, bildete kurze, gelbe Prismen und schmolz bei 240°. Das *Oxycinchoninmonoäthylbromid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . C_2H_5Br$, wurde aus Aetheralkohol in farblosen, bei 243° schmelzbaren Nädelchen erhalten, das entsprechende *Diäthyldibromid*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2 C_2H_5Br . H_2O$, trat in ebenfalls farblosen Nadeln oder Prismen auf, die sich bereits bei 210° verflüssigten. Beim Erhitzen des α-Oxycinchonins mit Essigsäureanhydrid auf 70 bis 80° entstand *Diacetyl-α-oxycinchonin*, das beim Verdunsten der ätherischen Lösung harzartig zurückblieb, bei 80 bis 85° schmolz und ein *Platinsalz*, $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2 . H_2PtCl_6 . H_2O$ [1]), als amorphen oder nadelförmigen Niederschlag lieferte. — α- und β-Oxycinchonin sind isomer mit Cupreïn [2]), Apochinin und Apochinidin [3]), sowie eventuell mit den Oxycinchoninen von Strecker [4]) [und A. Kopp [5])], und von Schützenberger [6]).

A. C. Oudemans jun. [7]) stellte eine Untersuchung über das *Cupreïn* [8]) an, von welchem Ihm durch die Fabrik von Howard und Söhnen eine ansehnliche Quantität, in Gestalt des basischen Sulfats, zur Verfügung gestellt war. Dieses Salz ist dasselbe, welches Hesse (siehe Note [8]) als neutrales Sulfat bezeichnet; Dessen saure Salze faſst Oudemans als neutrale auf. Um das Alkaloïd in ganz säurefreiem Zustande aus dem Sulfat abzuscheiden, erwies es sich zweckmäſsig, die Lösung des letzteren in verdünnter Salzsäure zunächst mit der berechneten Menge Chlorbaryum auszufällen und das Filtrat in überschüssiges Ammoniak einzugieſsen. Der resultirende Niederschlag war häufig gelblich gefärbt, konnte dann aber durch Digeriren mit wenig 70 procentigem Alkohol rein weiſs erhalten werden. Er wurde schlieſslich aus starkem Alkohol oder aus Aether umkrystallisirt. In ersterem löst er sich leichter auf; da die Lösung sich indessen beim Eindampfen leicht dunkel färbt, thut man gut, die Abscheidung der Base durch Zusatz von Wasser zu befördern.

---

1) Im Original steht: $C^{38}H^{22}(C^4H^2O^2)^2Az^2O^4$, 2 HCl, $PtCl^4 + H^2O^2$. — 2) Folgendes Referat. — 3) Hesse, JB. f. 1880, 964 f. — 4) JB. f. 1862, 373. — 5) JB. f. 1876, 822. — 6) JB. f. 1858, 371 f. — 7) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 8, 147. — 8) Vgl. JB. f. 1886, 1734.

Dafs Cupreïn die Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$ besitzt, fand sich bei einer durch E. H. Ekker ausgeführten Verbrennung des bei 130° getrockneten, freien Alkaloïds, sowie bei der Analyse des neutralen Platinsalzes (siehe unten), bei welcher der Genannte ebenfalls mitwirkte, bestätigt. In den aus wasserhaltigem Aether erhaltenen Krystallen des Cupreïns fand Derselbe 13,4 Proc. Wasser (angewandt 0,7502 g; Verlust 0,1008 g); die von Hesse aufgestellte Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2H_2O$ verlangt nur 10,4 Proc., wird aber trotzdem von Oudemans adoptirt — consequenter wäre es jedenfalls gewesen, $2^1/_2 H_2O$ anzunehmen, entsprechend 12,7 Proc. Die aus Alkohol durch Wasser gefällten Krystalle enthielten nur etwa 1,3 Proc. Wasser; es wird ihnen deshalb die Zusammensetzung $3C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2O$ zugeschrieben. (Diese verlangt 1,9 Proc.; $^1/_4 H_2O$ würde gleich 1,43 Proc. sein.) Der Schmelzpunkt des Alkaloïds ergab sich bei einer Bestimmung durch Hoogewerff zu ungefähr 197°. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung ermittelte Oudemans, bei 17° und c (umgerechnet) = 0,6895 resp. 1,7795, zu — 175,4 resp. — 173,3°. — Von Salzen wurden aufser dem schon erwähnten *neutralen Platinsalz*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . H_2PtCl_6$, das gewöhnlich mit 1 Mol. H_2O, einmal aber auch wasserfrei auftrat, folgende dargestellt: das *basische Hydrochlorid*, $Cp . HCl . H_2O$, farblose Nadeln; das *neutrale*, $Cp . 2HCl$, wasserfrei oder mit 2 Mol. H_2O, letzterenfalls rhombisch; das *basische Hydrobromid*, $Cp . HBr . H_2O$, weifse Nadeln; das *neutrale*, $Cp . 2HBr$, wasserfrei oder mit 2 Mol. H_2O, von gelber Farbe; das *basische Hydrojodid*, $Cp . HJ$; das *neutrale*, $Cp . 2HJ . 1$ oder $. 2H_2O$, orangefarbige Krystalle; das *basische Nitrat*, $Cp . HNO_3 . 2H_2O$, weifse Nadeln; das *neutrale* $Cp . 2HNO_3 . H_2O$, hellgelbe, voluminöse Krystalle, die beim Erhitzen auf 100° ein dunkelfarbiges Zersetzungsproduct gaben; das *basische Chlorat*, $Cp . HClO_3$, warzenförmig vereinigte, weifse Nadeln, welche sich, im Gegensatz zu den anderen basischen Salzen, in kaltem Wasser ohne Gelbfärbung auflösten; das *neutrale Chlorat*, eine zuerst syrupös erhaltene, dann langsam krystallisirende Substanz; das *basische Perchlorat*, $Cp . HClO_4 . 1^1/_2 H_2O$, weifse Kryställchen; das *neutrale*, $Cp . 2HClO_4 . 2H_2O$, faserige Krystalle;

das schon Eingangs genannte *basische Sulfat*, $2\,Cp.H_2SO_4.6\,H_2O$; das *neutrale*, $Cp.H_2SO_4.2\,H_2O$; das *saure*, $Cp.2\,H_2SO_4.3\,H_2O$, seideglänzende Nadeln; das *basische Formiat*, $Cp.CH_2O_2$, weiſse Nadeln; das *basische Acetat*, $Cp.C_2H_4O_2.2\,H_2O$, zarte Nadeln; das *basische Oxalat*, $2\,Cp.C_2H_2O_4.2\,H_2O$, eine krystallinische Masse; das *basische Tartrat*, $2\,Cp.C_4H_6O_6.2\,H_2O$, weiſse Nadeln; das *saure*, $Cp.2\,C_4H_6O_6.H_2O$, voluminöse, farblose Krystalle. Die neutralen Salze der Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure konnten in krystallisirtem Zustande nicht gewonnen werden. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens der basischen und neutralen Haloïdsalze, der beiden Nitrate, des basischen Chlorats und Formiats, sowie des neutralen Sulfats — das basische war zu wenig löslich — ergab sich, daſs das Cupreïn in den basischen Salzen allgemein $[\alpha]_D = -178$ bis circa 191^0, in den neutralen Salzen aber $[\alpha]_D = -282$ bis 290^0 zeige (bei $t = 17^0$ und c zwischen etwa 2,5 und 0,5 variirend)[1]); die vom Verfasser früher aufgestellten Gesetzmäſsigkeiten[2]) finden sich sonach von Neuem bestätigt. Für die meisten der oben aufgezählten Salze hat Derselbe auch noch die Löslichkeit bestimmt.

A. Colson[3]) berichtete über *Bromderivate des Chinins*. Als Er zu der angesäuerten Lösung von 5 g Chininsulfat 200 ccm dreiprocentigen Bromwassers hinzufügte, schied sich, in Form eines gelben Niederschlages, eine als *Chinintetrabromid* ($C_{20}H_{24}N_2O_2$ $.Br_4$) angesprochene Verbindung ab, welche übrigens nach dem Trocknen noch schwach nach Brom roch. Sie wurde in Alkohol gelöst, die Lösung bei 50^0 mit Schwefelwasserstoff gesättigt, verdunstet und der Rückstand mit lauwarmem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten fiel in geringer Menge ein als „*Chinintribromid*“ bezeichnetes Product aus, welches eine *Platinchlorid-Verbindung* $C_{20}H_{24}N_2O_2.Br_3.PtCl_4$ gab [? *C. L.*]. Aus der davon abfiltrirten Lösung wurde durch Ammoniak weiſsliches *Chinindibromid*

1) Die Zahlen des Originals können hier um so weniger im Einzelnen wiedergegeben werden, als sie nicht direct unter einander vergleichbar und zudem theilweise noch mit offenbaren Druckfehlern behaftet sind. — 2) JB. f. 1882, 196, 197; f. 1885, 340. — 3) Compt. rend. 108, 677.

$C_{20}H_{24}N_2O_2 . Br_2 . 2 H_2O$, gefällt, das gegen 200° verkohlte und eine blafsgelbe *Platinchlorid-Verbindung*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . Br_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, lieferte. — In derselben Abhandlung beschreibt Colson auch einige Derivate des von ihm dargestellten *Diäthoxyloxydichinolyls*, $C_{22}H_{18}N_2O_3$ [1]). Dieses wurde durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure in seine *Zinnchlorür-Verbindung*, $C_{22}H_{18}N_2O_3 . 2 SnCl_2$ (gefunden: Sn 31,60; H 2,40 Proc.; berechnet Sn 32,06; H 2,44 Proc.), übergeführt, welche citronengelbe, schwer lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 135° bildete und bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff das *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{18}N_2O_3 . 2 HCl$, in gelben, leicht löslichen Krystallen ergab. Auf Zusatz von überschüssigem Bromwasser zur Lösung der Base in verdünnter Säure fiel das *Hexabromderivat*, $C_{22}H_{12}Br_6N_2O_3$, aus, ein gelber Niederschlag, der gegen 130° unter Zersetzung schmolz.

K. Garzarolli v. Turnlackh [2]) stellte aus *Strychnin* durch Erhitzen mit Benzylchlorid und Alkohol das *„Benzylstrychniliumchlorid"* dar. Dasselbe schied sich in dicken, weifsen Prismen ab, welche, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_7H_7Cl . H_2O$ zeigten und bei 262 bis 263° unter Zersetzung schmolzen. Aus diesem Chloride wurden dann bereitet: das *Nitrat*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . (C_7H_7)NO_3$, schwer lösliche, kleine Prismen oder Täfelchen, häufig Durchkreuzungszwillinge, bei 262 bis 265° unter theilweiser Schmelzung sich zersetzend; das *Dichromat*, $(C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_7H_7)_2Cr_2O_7$, aus kochendem Wasser in orangerothen Kryställchen ausfallend, die unter dem Mikroskop als kurze, schiefe Säulen erschienen; das *Sulfocyanid*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . (C_7H_7)SCN$, aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 236 bis 237° anschiefsend; das *Platinsalz*, $(C_{21}H_{22}N_2O_2 . C_7H_7)_2PtCl_6$, ein fleischrother, amorpher, bei 215 bis 216° schmelzbarer Niederschlag; endlich das freie *Hydroxyd*, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . (C_7H_7)OH$, silbergraue Nädelchen oder blafs rosenrothe Blättchen. — Bei der Oxydation des Benzylstrychniliumchlorids mit Kaliumpermanganat ergab sich als krystallisirtes Product nur Benzoësäure.

---

[1]) JB. f. 1888, 1209. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 1; Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 978.

O. Fischer[1]) machte weitere Mittheilungen über *Harmin* und *Harmalin*[2]). Das erstere Alkaloïd ($C_{13}H_{12}N_2O$) gab, in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit Bromwasser versetzt, einen rothgelben, nach dem Trocknen hellgelben Niederschlag von *Harmintetrabromid*, $C_{13}H_{12}N_2OBr_4$. — Das aus dem Harmin durch Erhitzen mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure erhaltene *Harmol* ($C_{12}H_{10}N_2O$) lieferte in der Kalischmelze eine Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O_5$, welche als *Harmolsäure* bezeichnet wird; dieselbe krystallisirte aus heifsem Wasser in (ungefärbten?) kleinen Nadeln und schmolz bei 246 bis 247°. Die Lösung ihres Ammonsalzes erzeugte mit Chlorcalcium, Bleiacetat, Kupfersulfat und Silbernitrat amorphe Niederschläge. Beim Erhitzen der Harmolsäure im luftverdünnten Raume wurde ein in kleinen Nadeln sublimirender *Körper* $C_{11}H_{10}N_2O$ erhalten, welcher die Eigenschaften einer Phenolbase zeigte und ein hellgelbes *Platinsalz*, $(C_{11}H_{10}N_2O)_2 . H_2PtCl_6$, gab, das aus heifsem Wasser in zu Sternchen vereinigten Prismen krystallisirte. — Das beim Erhitzen des Harmalins ($C_{13}H_{14}N_2O$) mit concentrirter Salzsäure (auf 150°) neben Chlormethyl resultirende *Harmalolhydrochlorid* besafs die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O . HCl . 2H_2O$. Das freie *Harmalol* wurde in rothen Nadeln, $C_{12}H_{12}N_2O . 3H_2O$, gewonnen; sein *Platinsalz* war $(C_{12}H_{12}N_2O)_2 . H_2PtCl_6$ (bei 100°). Mit Essigsäureanhydrid gekocht, gab es ein *Acetylderivat* (*Acetat*? *C. L.*), das sich aus der in heifses Wasser eingegossenen Reactionsflüssigkeit nach längerem Stehen in gelben Krystallwarzen, $C_{14}H_{16}N_2O_3$ ($= C_{12}H_{11}(C_2H_3O)N_2O . H_2O$ oder $C_{12}H_{12}N_2O . C_2H_4O_2$?), abschied. — Die bei der Behandlung des Harmalins mit Zinkstaub und Salzsäure entstehende Base wird leichter durch Reduction des Alkaloïds mit Alkohol und Natrium gewonnen; auf dieselbe Weise ist sie ferner auch aus dem Harmin erhältlich. Sie hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}N_2O$ und ist demnach als *Dihydroharmalin* oder *Tetrahydroharmin* zu bezeichnen. Sie krystallisirte aus verdünntem Alkohol in spiefsigen Nadeln, die bei 199° schmolzen, und fluorescirte in Lösung schwach bläulich-grün.

---

[1]) Ber. 1889, 637. Die Arbeit wurde mit Unterstützung von H. Koch und E. Kock ausgeführt. — [2]) JB. f. 1885, 1727 ff.

Ihre *Nitrosoverbindung*, von gelber, beim Trocknen braun werdender Farbe, zeigte den der Formel $C_{13}H_{15}N_3O_2$ entsprechenden Stickstoffgehalt. — Die bei der Oxydation des Harmins mit Chromsäure gewonnene *Harminsäure* ($C_{10}H_8N_2O_4$) gelang es jetzt, auch aus dem Harmalin darzustellen, und zwar auf die Art, daſs 4 g Harmalin, in 20 g heiſsen Eisessigs gelöst, nach und nach mit 25 g Chromsäure in 80 g Wasser versetzt wurden; es resultirte so etwa 1 g Harminsäure. Die aus dieser beim Erhitzen entstehende Base $C_8H_8N_2$ wird *Apoharmin* genannt. Ihr *Chloraurat* gab die auf $C_8H_8N_2.HAuCl_4$ stimmende Menge Gold und schmolz bei 250°; ihr *Hydrojodid* krystallisirte aus verdünntem Holzgeist in fächerartig gruppirten Nadeln, $C_8H_8N_2.HJ.H_2O$, welche sich bei 220° zersetzten. Das *Apoharmintetrabromid*, $C_8H_8N_2Br_4$, stellte einen gelben Niederschlag vor. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 155 bis 165° wandelte das Apoharmin sich in *Dihydroapoharmin*, $C_8H_{10}N_2$, um; letzteres, aus dem zunächst entstandenen nadelförmigen *Hydrojodide* durch Natronlauge abgeschieden, bildete in reinem Zustande geruchlose Krystalle, welche bei 48 bis 49° schmolzen und bei 262° destillirten; die Dampfdichte ergab sich zu 4,2 (berechnet 4,6). Die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes fluorescirte violett. Das *Hydrochlorid*, aus alkoholischer Lösung in verfilzten Nadeln anschieſsend, war nach $C_8H_{10}N_2.HCl$; das *Platinsalz*, ein orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag oder gelbe Prismen, nach $C_8H_{10}N_2.H_2PtCl_6.2H_2O$; das *Goldsalz*, rothbraune, schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, nach $C_8H_{10}N_2.HAuCl_4$ zusammengesetzt. Dieses Dihydroapoharmin gab, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit behandelt, ein *Nitrosamin*, $C_8H_9N_3O$, welches auf Zusatz von Ammoniak in weiſslichen, kleinen Nadeln ausfiel; diese schmolzen bei 134 bis 135°. — Apoharmin und Dihydroapoharmin sind mit keiner der gleich zusammengesetzten Substanzen von bekannter Structur identisch. Von solchen werden namentlich in Betracht gezogen: einerseits das Tetrahydrochinoxalin (Aethylen-o-phenylendiamin) von Merz und Ris[1]); andererseits

[1]) JB. f. 1887, 1326.

das Aethenylphenylendiamin, das *Methenyltoluylendiamin* von Ladenburg[1]), für welches der Schmelzpunkt 114° gefunden wurde, das Methenylisotoluylendiamin von Hübner und Schüpphaus[2]) und das *Methylmethenylphenylendiamin.* Letzteres, $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N}>CH$, entsteht leicht aus Methenylphenylendiamin und Jodmethyl in methylalkoholischer oder ätherischer Lösung bei 90 bis 100°; es bildet weifse Prismen vom Schmelzpunkt 33° und destillirt bei 278° (unter 730 mm Druck); sein *Goldsalz*, $C_8H_8N_2 . HAuCl_4$, trat in gelben Nadeln auf. Diese sogenannten Anhydrobasen unterscheiden sich auch dadurch vom Apoharmin, dafs sie sich nicht hydriren lassen; da sie ferner gegen Salzsäure sehr beständig sind, so glaubt der Verfasser, wie hier beiläufig zu erwähnen ist, dafs die nicht weiter alkylirten unter ihnen nicht eigentlich Amidine sein, sondern dafs ihnen ein symmetrischer Stickstoffring zukomme, wie es beispielsweise die Formel $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{-N}{-N}>CH-CH_3$ für das Aethenylphenylendiamin zeigt.

R. Leipen[3]) fand, dafs *Caffeïn*, in wässeriger Lösung resp. Suspension mit Ozon behandelt, zu *Cholestrophan* (Dimethylparabansäure), Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak oxydirt werde. Es sind dies dieselben Producte, welche auch bei der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen[4]). Ein Theil des Ammoniaks wurde übrigens weiter zu Salpetersäure oxydirt. — *Theobromin* wurde durch Ozon nur sehr langsam angegriffen. — Derselbe beobachtete ferner, dafs das *oxalsaure Caffeïn*, im Gegensatz zu den sonst bekannten Salzen dieses Alkaloïds[5]), sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisiren läfst; es bildet farblose Nadeln, $(C_8H_{10}N_4O_2)_2 . C_2H_2O_4$, von welchen sich bei 18° 1,65 Thle. in 100 Thln. Wasser auflösen.

---

[1]) JB. f. 1877, 482. Das Methenyltoluylendiamin giebt, in Holzgeist mit Jodmethyl behandelt, *jodwasserstoffsaures Methylmethenyltoluylendiamin* in Nadeln, $C_9H_{10}N_2 . HJ . H_2O$, woraus die freie *Base* als helles, bei etwa 280° übergehendes Oel gewonnen wurde. — [2]) JB. f. 1884, 709. — [3]) Monatsh. Chem. 10, 184; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 173. — [4]) Maly und Hinteregger, JB. f. 1881, 908. — [5]) Schmidt und Biedermann, daselbst, S. 906; vgl. auch JB. f. 1888, 2297, Note [5]).

R. Firbas[1]) berichtete über *Basen* aus den Trieben von *Solanum tuberosum*. Aufser dem eigentlichen, krystallisirbaren *Solanin* ist nämlich in diesen noch amorphes *Solaneïn* enthalten. Es ist das die von früheren Autoren als „hornartiges Solanin" bezeichnete Substanz, für deren Individualität namentlich Wackenroder[2]) eingetreten ist. Zur Extraction der Alkaloïde wurden 200 kg zerstampfter Kartoffeltriebe mit zweiprocentiger Essigsäure zwölf Stunden lang digerirt; die colirte Flüssigkeit wurde dann bei 50° mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet, mit 85procentigem Alkohol ausgekocht und der heifsen alkoholischen Lösung so viel wässeriges Ammoniak zugemischt, dafs sie sich eben zu trüben begann; nach dem Erkalten hatten sich 125 g eines Gemenges von Solanin und Solaneïn abgeschieden. Die Zerlegung desselben gelang durch oftmalige Umkrystallisirung aus 85procentigem Alkohol, in welchem das Solaneïn leichter löslich war, als das Solanin; es wurden derart schliefslich 27 g des letzteren und 35 g des ersteren in reinem Zustande gewonnen. — Das *Solanin* bildete farblose Nädelchen, die bei 244° schmolzen und mit concentrirter Schwefelsäure eine orangerothe Färbung gaben. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{52}H_{93}NO_{18} . 4^1/_2 H_2O$; das Krystallwasser entwich zum gröfsten Theil schon im Vacuum, der Rest ging bei 100° fort. Beim Kochen mit zweiprocentiger Salzsäure spaltete das Solanin sich in *Solanidin*, $C_{40}H_{61}NO_2$, und Zucker, nach der Gleichung: $C_{52}H_{93}NO_{18} = C_{40}H_{61}NO_2 + 2 C_6H_{12}O_6 + 4 H_2O$. Der *Solaninzucker* wurde nur amorph beobachtet; er zeigte, bei 17° und $c = 9{,}40$, $[\alpha]_D = +28{,}6°$; sein Reductionsvermögen war schwächer als dasjenige der Dextrose. Mit Salpetersäure gab er weder Zuckersäure noch Schleimsäure; mit Phenylhydrazin dagegen ein hellgelbes, krystallisirtes, bei 199° schmelzendes Osazon. Das *Solanidin* schied sich als *Hydrochlorid*, in Gestalt eines krystallinischen, nur schwach gelblich gefärbten Pulvers ab[3]), das, aus salzsäurehal-

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 541; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 507. — [2]) Berzelius' JB. 24, 406. — [3]) Vgl. Zwenger und Kind, JB. f. 1861, 537.

tigem Alkohol umkrystallisirt und dann bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $3C_{40}H_{61}NO_2.4HCl.1^1/_2(1?)H_2O$ zeigte. Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes durch Kali gefällt und aus Aether umkrystallisirt, bildete das freie Solanidin lange, farblose Nadeln, welche bei 191° schmolzen; bei der Analyse lieferte es auf die angegebene Formel gut stimmende Zahlen. Das *Sulfat* krystallisirte aus der angesäuerten Lösung in farblosen Schuppen, $3C_{40}H_{61}NO_2.4H_2SO_4.8H_2O$, vom Schmelzpunkt 247°. Das *Platin-* und das *Golddoppelsalz* des Solanidins waren amorph. Beim Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 140° entstand *Diacetylsolanidin*, $C_{40}H_{59}(C_2H_3O)_2NO_2$, welches aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 203° krystallisirte [1]). — Eine Methoxylgruppe liefs sich im Solanin nicht nachweisen. — Das letzteres begleitende *Solaneïn* stellte eine hornartige, gelblich gefärbte Masse vor, deren Schmelzpunkt bei 208° lag, und deren Zusammensetzung durch $C_{52}H_{83}NO_{13}.4(3^3/_4?)H_2O$ auszudrücken war; das Krystallwasser entwich unter denselben Bedingungen, wie beim Solanin. Die bei 100° getrockneten Alkaloïde unterscheiden sich in ihren Formeln also nur um $5H_2O$. In der That lieferte denn auch das amorphe mit Salzsäure ganz die nämlichen Spaltungsproducte, wie das krystallisirte: *Solanidin* und Zucker, entsprechend der Gleichung: $C_{52}H_{83}NO_{13} + H_2O = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6$. Es gelang indessen nicht, das eine dieser Alkaloïde in das andere überzuführen.

Oechsner de Coninck [2]) unterwarf das *Ptomaïn* $C_8H_{11}N$ *aus gefaulten Seepolypen* [3]) der Oxydation mit übermangansaurem Kali und erhielt dabei Nicotinsäure.

M. A. Delèzinier [4]) veröffentlichte eine kurze Notiz über ein *Ptomaïn* der Zusammensetzung $C_{32}H_{31}N$. Dasselbe stellte ein fast farbloses Oel vor, mit einem an Weifsdorn erinnernden Geruch; es löste sich wenig in Wasser, mischte sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Benzol. Es gab sehr

---

1) Vgl. dazu Hilger und Martin, JB. f. 1879, 792 f. — 2) Compt. rend. 108, 58, 809. — 3) JB. f. 1888, 2299 f. — 4) Bull. soc. chim. [3] 1, 178.

zerfliefsliche Salze. An der Luft oxydirte es sich äufserst leicht und zeigte dann ähnliche Reactionen, wie das Veratrin (Cevadin) [$C_{32}H_{49}NO_9$[1])]. Um die Reactionen der Base daher unter Abschlufs von Sauerstoff studiren zu können, construirte der Verfasser einen besonderen Apparat, bezüglich dessen auf die im Original gegebene Beschreibung und Abbildung verwiesen werden mufs.

L. Brieger[2]) lieferte weitere Beiträge zur Kenntnifs der Bildung von *Ptomaïnen* und *Toxinen* durch pathogene Bacterien[3]). Aus Culturen des *Typhusbacillus* auf peptonisirtem Bluteiweifs gewann Er *Neuridin* und *Mydin*. Ersteres wurde durch Quecksilberchlorid ausgefällt und in Form des bei 250° sich zersetzenden *Pikrates*, $C_5H_{14}N_2 . 2C_6H_3N_3O_7$, analysirt; es gab ein leicht lösliches *Platinsalz*, ein schwer lösliches *Goldsalz*. Das Mydin wurde aus dem Filtrat des Quecksilberchlorid-Niederschlages durch Soda abgeschieden; es roch ammoniakalisch, reagirte basisch und zeigte starkes Reductionsvermögen. Sein *Hydrochlorid* krystallisirte in farblosen Blättchen und erzeugte ein leicht lösliches *Platinsalz*; das *Pikrat*, $C_8H_{11}NO . C_6H_3N_3O_7$, trat in breiten Prismen vom Schmelzpunkt 195° auf. Physiologisch schienen beide Ptomaïne unwirksam zu sein. — Bei der Cultur von *Milzbrandbacillen* in Fleischbrühe, die peptonisirtes Bluteiweifs enthielt, bildete sich, durch Spaltung von Kreatin, das giftige *Methylguanidin*. Dieses wurde wieder in Gestalt des *Pikrates*, $C_2H_7N_3 . C_6H_3N_3O_7$, vom Schmelzpunkt 192°, analysirt; es lieferte ein *Hydrochlorid* in derben Prismen, welche in Alkohol unlöslich waren, ein *Platinsalz* in sehr leicht löslichen Nadeln, ein *Goldsalz* vom Schmelzpunkt 198°[4]), eine *Phosphormolybdänsäure-Verbindung* als gelben, krystallinischen Niederschlag.

Derselbe[5]) untersuchte, ob das *Mytilotoxin*[6]) etwa mit dem *Trimethylglycerammoniumhydroxyd*[7]) identisch sei. Es war dies indessen nicht der Fall. Die aus Monochlorhydrin und

---

[1]) Vgl. Bosetti, JB. f. 1883, 1350 f. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1889, 5. — [3]) Vgl. JB. f. 1888, 2300. — [4]) Vgl. Bocklisch, JB. f. 1887, 2230. — [5]) Arch. pathol. Anat. und Physiol. 115, 483; im Ausz. Chem. Centr. 1889, I, 474. — [6]) JB. f. 1888, 2300. — [7]) Hanriot, JB. f. 1878, 441.

Trimethylamin dargestellte Base [$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2-N(CH_3)_3OH$] war geruchlos; sie lieferte ein zerfliefsliches *Hydrochlorid*, das keine Giftwirkung zeigte; ein *Platinsalz*, $(C_6H_{16}NO_2)_2PtCl_6$, in leicht löslichen Nadeln; ein *Goldsalz* in Nädelchen; ebenso auch mit den sonst gebräuchlichen Alkaloïdreagentien krystallisirende Verbindungen. Das Mytilotoxin erzeugte dagegen ein *Goldsalz* in Würfeln (vom Schmelzpunkt 182°), mit den übrigen Reagentien aber nur ölige Fällungen. — Im Verein mit dieser Mittheilung gab Brieger eine Zusammenstellung der bisher in ihren Haupteigenschaften bekannten *Ptomaïne und Toxine*, auf Grund welcher die im JB. f. 1887, 2228 f. gebrachte, 28 derartige Verbindungen umfassende Uebersichtstabelle Guareschi's etwa folgendermafsen zu ergänzen wäre:

29. *Methylamin*,	CH_5N	(vgl. den Zusatz zur früheren Tabelle)
30. *Dimethylamin*,	C_2H_7N	
31. *Trimethylamin*,	C_3H_9N	
32. *Aethylamin*,	C_2H_7N	
33. *Diäthylamin*,	$C_4H_{11}N$	
34. *Triäthylamin*,	$C_6H_{15}N$	
35. *Propylamin*,	C_3H_9N	[Brieger[1])]
36. *Methylguanidin*,	$C_2H_7N_3$	(vgl. den Zusatz zur früheren Tabelle)
37. *Base*	$C_2H_8N_2$	
38. „	$C_3H_8N_2$	[Brieger[2])]
39. *Spermin*,	C_2H_5N	[Kunz[3])]
40. *Base*	$C_8H_{11}N$	[Oechsner de Coninck[4])]
41. „	$C_{10}H_{15}N$	
42. „	$C_{32}H_{31}N$	[Delèzinier[5])]
43. „	$C_7H_{17}NO_2$	(vgl. den Zusatz zur früheren Tabelle)
44. „	$C_6H_{13}NO_2$	[Brieger[6])]
45. *Pyocyanin*,	?	[7]).

b) Bitterstoffe.

Arnaud[8]) berichtete über „krystallisirbares" *Digitalin* und über *Tanginin*. Ersteres war nach der Methode von Nativelle dargestellt, also zweifelsohne identisch mit Schmiedeberg's

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1887, 797. — [2]) Daselbst (Ausz.) 1888, 408. — [3]) JB. f. 1888, 2506 f. — [4]) Vgl. S. 2028. — [5]) Ebendaselbst. — [6]) JB. f. 1888, 2300. — [7]) JB. f. 1887, 630. — [8]) Compt. rend. 109, 679, 701.

Digitoxin [1]). Es bildete dünne, rechtwinklige Blättchen, welche parallel den Kanten auslöschten und zwischen 243 und 246° (corr.) schmolzen. 100 ccm der bei 14° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol gaben 0,65 g; 250 ccm der siedend gesättigten Lösung in Benzol 0,175 g Rückstand. Beim Kochen mit Säuren verharzte das Digitalin ohne Bildung von Zucker. Seine Zusammensetzung ist durch $C_{31}H_{50}O_{10}$ auszudrücken. Mit 4 Thln. Baryumhydroxyd und 25 Thln. Wasser einige Stunden auf 180° erhitzt, lieferte es ein *Baryumsalz*, $(C_{31}H_{51}O_{11})_2Ba$, welches in Wasser unlöslich war, durch Aufnehmen mit viel kochendem Spiritus aber krystallinisch erhalten werden konnte. — Das *Tanginin* [2]), aus den Fruchtkernen der *Tanginia venenifera* (eines zu den Apocyneen gehörigen Baumes von Madagascar), trat in rhombischen Lamellen auf; diese zeigten nach Friedel einen Winkel von etwa 125° 30′, die Ebene der optischen Axen parallel der kurzen Diagonale und die erste Mittellinie senkrecht auf letzterer. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verhielt es sich ganz ähnlich dem vorbeschriebenen Digitalin. Wie dieses gab es ferner eine *Barytverbindung*, welche indessen in Wasser löslich orph war. Die Zusammensetzung derselben entsprach der Formel $C_{27}H_{42}O_{10}Ba$; diejenige des Tanginins selbst dem Ausdruck $C_{27}H_{40}O_8$.

Kohlenhydrate; Glycoside.

a) Kohlenhydrate.

E. Fischer [3]) behandelte in einer fünften Arbeit über die *Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten* [4]), bei welcher Er durch F. Ach unterstützt wurde, die bei der Spal-

---

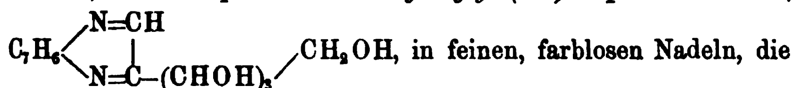
[1]) Vgl. JB. f. 1886, 1787. — [2]) Vgl. diesen JB.: Pflanzenchemie; auch JB. f. 1885, 1854. — [3]) Ber. 1889, 87. — [4]) Dritte und vierte Abhandlung: JB. f. 1888, 1364.

tung der *Osazone* durch concentrirte Salzsäure neben Phenylhydrazin entstehenden, zwei benachbarte Carbonyle enthaltende Derivate, von welchen Er in der „Oxyglycose“ und der „Oxylactose“ bereits zwei Repräsentanten kennen gelehrt hat. Er bezeichnet derartige Verbindungen jetzt allgemein als „*Osone*“; die angeführten Producte speciell werden demgemäfs *Glycoson* und *Lactoson* genannt. Auf ersteres kommt der Verfasser eingehender zurück. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist es am besten, 10 g Phenylglycosazon in 100 g Salzsäure (1,19) bei gewöhnlicher Temperatur einzutragen — wobei ein Theil in Lösung geht, ein anderer als schwer lösliches *Hydrochlorid* zurückbleibt — dann rasch auf 40° zu erwärmen, nach einer Minute auf 25° abzukühlen und zur Vollendung der Reaction 5 bis 10 Minuten bei dieser Temperatur stehen zu lassen, bis eine Probe in viel Wasser sich fast klar auflöst; für das weitere Verfahren wird die früher gegebene Vorschrift im Wesentlichen beibehalten. Das aus alkoholischer Lösung syrupförmig gewonnene Glycoson erstarrt in der Kälte zu einer festen, amorphen Masse. In wässeriger Solution dreht es schwach links. Von Alkalien und alkalischen Erden wird es rasch verändert; es giebt mit *Blausäure* eine krystallisirende *Verbindung*, welche noch genauer zu untersuchen ist. Dafs es mit Phenylhydrazin leicht das Osazon regenerirt, wurde schon mitgetheilt. Mit Methylphenylhydrazin erzeugt es je nach den Bedingungen entweder das einfache *Glycosonmethylphenylhydrazon*, $C_6H_{10}O_5{=}N{-}N(CH_3)C_6H_5$ — schwach gelbliche Blättchen, die sich in heifsem Alkohol oder Wasser gut lösen und, rasch erhitzt, bei 171° schmelzen — oder aber das *Methylphenylglycosazon*, $C_6H_{10}O_4[N{-}N(CH_3)C_6H_5]_2$, gelbrothe Nadeln, die in heifsem Benzol oder Alkohol leicht, in Wasser dagegen wenig löslich sind und bei schnellem Erhitzen gegen 152° sich verflüssigen. Mit *Diphenylhydrazin* vereinigte das Glycoson sich zu einem farblosen, aus heifsem Wasser krystallisirbaren Producte. Durch Combination mit o-Phenylendiamin wurde ferner die von Griefs und Harrow[1]) als *Anhydroglyco-o-diamidobenzol*

---

[1]) JB. f. 1888, 875.

bezeichnete Verbindung erhalten, durch Einwirkung von o-Toluylendiamin, in warmer, wässeriger Lösung, ohne Zusatz von Säuren, das entsprechende *Anhydroglyco(son)-m-p-diamidotoluol*,



$C_7H_6\langle N{=}CH, N{=}C{-}(CHOH)_3\rangle CH_2OH$, in feinen, farblosen Nadeln, die gegen 180° sich dunkel färbten und einige Grade höher schmolzen. Bei mehrstündigem Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° lieferte das Glycoson ziemlich viel Furfurol, beim Erwärmen mit Salzsäure eine kleine Menge Lävulinsäure [1]). Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure führte zur *Lävulose*, welche auf diesem Wege aus dem Phenylglycosazon bequemer als auf dem früher von Fischer und Tafel [2]) eingeschlagenen (über das Isoglycosamin) erhältlich ist. Dextrose war daneben nicht gebildet. — Auf ganz analoge Weise, wie das Glycoson, stellte Fischer aus dem *Phenylgalactosazon* [3]) das *Galactoson* und aus dem *Phenylrhamnosazon* [4]) das *Rhamnoson* dar. Ueber die äufseren Eigenschaften dieser Verbindungen ist nichts Näheres gesagt.

Derselbe und J. Tafel [5]) unterwarfen, in Gemeinschaft mit F. Ach arbeitend, das *α-Phenylacrosazon*, und zwar sowohl aus Acroleïn, wie aus Glycerin dargestelltes, ebenfalls der Spaltung durch concentrirte Salzsäure und erhielten so in beiden Fällen das nämliche *α-Acroson*. Die Isolirung desselben geschah in gleicher Weise wie beim Glycoson (S. 2032). Wie dieses, stellte das α-Acroson einen in der Kälte amorph erstarrenden Syrup vor. Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildete es leicht das α-Acrosazon zurück; mit o-Toluylendiamin gab es eine aus der erkaltenden wässerigen Lösung in biegsamen Nadeln krystallisirende [als *Anhydroacro(son)-m-p-diamidotoluol* anzusprechende] Verbindung, welche gegen 185°, nach vorheriger Bräunung, schmolz und dem

[1]) Vgl. Wehmer und Tollens, JB. f. 1887, 2234. — [2]) Daselbst, S. 2242 f. — [3]) Daselbst, S. 2241. — [4]) Daselbst, S. 1282 ff., 2276. — [5]) „Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. III." Ber. 1889, 97. — Ueber die hier in Betracht kommenden Theile der ersten und zweiten Abhandlung vgl. JB. f. 1887, 2243 ff.

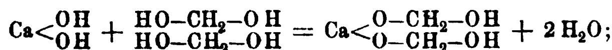
in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen, analogen Derivate des Glycosons ebenso ähnlich war, wie das α-Acrosazon dem Glycosazon. Furfurol und Lävulinsäure konnten, neben Huminsubstanzen, aus dem Acroson gleichfalls erhalten werden. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wurde es in eine Zuckerart übergeführt, welche, wie die früher aus α-Acrosamin gewonnene, als *Acrose* bezeichnet wird: mit jener müfste dieselbe ja auch, wenn völlige Analogie der Reactionen bei Glycosazon und α-Acrosazon statthätte, identisch sein. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung wurde die Acrose durch Aether in farblosen, zerfliefslichen Flocken gefällt. Sie besafs einen süfsen Geschmack, reducirte die Fehling'sche Flüssigkeit und regenerirte beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin das α-Acrosazon. Besonders interessant ist, dafs sie durch Hefe in Gährung versetzt wurde. Natriumamalgam reducirte sie weiter zu *Acrit*, $C_6H_{14}O_6$; dieser krystallisirte aus Alkohol, in dem er sich schwer löste, in kugelförmig aggregirten Platten, schmeckte süfs, reducirte alkalische Kupferlösung nicht und zeigte den Schmelzpunkt 164 bis 165°. Er dürfte als die *inactive Form des Mannits* zu betrachten sein.

E. Fischer und F. Passmore[1]) zeigten dann, dafs *Acrose* auch unter den *Polymerisationsproducten des Formaldehyds*[2]), neben Formose etc., vorhanden ist. Es gelang Ihnen nämlich, aus dem bei der Untersuchung dieses Gemenges von Ersterem schon beobachteten, in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen, hochschmelzenden („dritten") Osazon, indem Sie dasselbe in Oson überführten und letzteres von Neuem mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelten, reines *α-Phenylacrosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, abzuscheiden; dieses krystallisirte mit heifsem Alkohol in glänzenden, gelben Nädelchen, welche bei raschem Erhitzen gegen 210° sinterten und bei 216 bis 217° schmolzen. Die Ausbeute war freilich nur gering.

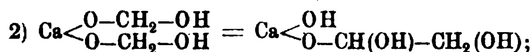
Gleichzeitig gelangte auch O. Loew[3]) bei weiteren Untersuchungen über die *Zuckerarten aus Formaldehyd*[4]) zu einem bei 205 bis 206° schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen und

[1]) Ber. 1889, 359. — [2]) JB. f. 1888, 1364; vgl. auch folgendes Referat. [3]) Ber. 1889, 470, 478. — [4]) Vgl. JB. f. 1888, 1515, 2309.

daraus in gelben Nadeln krystallisirenden *Osazon* $C_{18}H_{22}N_4O_4$, von welchem Er zeigen konnte, dafs es sich von einem der alkoholischen Gährung fähigen Zucker ableite; Er nennt diesen *Methose*. Ob dieselbe mit der Acrose identisch ist, mufs noch näher nachgewiesen werden; jedenfalls steht sie jener äufserst nahe. Um ein daran möglichst reiches Product zu gewinnen, schien es am zweckmäfsigsten, die Condensation des Formaldehyds (40 g in etwas mehr als 4 Litern Wasser gelöst) durch etwa zwölfstündiges Erwärmen mit Magnesia (0,5 g), Magnesiumsulfat (2 bis 3 g) und granulirtem Blei (350 bis 400 g) auf circa 60° zu bewerkstelligen. Bei Anwendung von mehr Blei, als angegeben, oder bei directem Zusatz von Bleioxyd — auf dessen Bildung übrigens offenbar die condensirende Wirkung des Metalls beruht — resultirt weniger Methosazon; dafür ist dann in geringer Menge ein anderes, in Alkohol noch schwieriger lösliches *Osazon* zu beobachten, welches bei 108° sintert und gegen 113° schmilzt. — Das eigentliche *Formosazon* wird aus dem Product der Polymerisation des Formaldehyds in 3,5- bis 4procentiger Lösung durch dicke Kalkmilch in einer Quantität von etwa 80 Proc. der Gesammtosazone erhalten; es ist durch die grofse Löslichkeit in Aether ausgezeichnet und beginnt bei 130° zu sintern [1]). Neben diesem und den vorgenannten Osazonen beobachtete Loew, in Uebereinstimmung mit Fischer [2]), noch ein weiteres *Osazon*, oder Osazongemisch, das von ersterem durch Schwerlöslichkeit in Aether, von letzteren durch Leichtlöslichkeit in Alkohol unterschieden ist. — Ueber den Verlauf der Zuckerbildung macht Er sich die aus den folgenden Gleichungen ersichtliche Vorstellung:



$$Ca{<}^{OH}_{OH} + \begin{matrix}HO{-}CH_2{-}OH\\HO{-}CH_2{-}OH\end{matrix} = Ca{<}^{O-CH_2-OH}_{O-CH_2-OH} + 2\,H_2O;$$

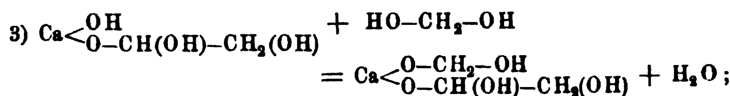


$$2)\ Ca{<}^{O-CH_2-OH}_{O-CH_2-OH} = Ca{<}^{OH}_{O-CH(OH)-CH_2(OH)};$$

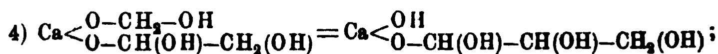
---

1) Ueber die Formel des Formosazons, die Er früher zu $C_{18}H_{22}N_4O_8$ angenommen hatte, spricht der Autor sich in den vorliegenden Abhandlungen nicht näher aus. — 2) Siehe Note 2) zum vorigen Referat.

128*



$$3)\ Ca{<}^{OH}_{O-CH(OH)-CH_2(OH)} + HO-CH_2-OH = Ca{<}^{O-CH_2-OH}_{O-CH(OH)-CH_2(OH)} + H_2O;$$



$$4)\ Ca{<}^{O-CH_2-OH}_{O-CH(OH)-CH_2(OH)} = Ca{<}^{OH}_{O-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)};$$

u. s. w.

Er bemerkt ferner, dafs das früher zur Polymerisirung benutzte metallische Zinn, und ebenso das durch Schütteln einer Bittersalzlösung mit Bleioxyd und Filtration hergestellte Condensationsmittel, ihre Wirksamkeit nur einem Gehalt von Blei, beziehungsweise Blei(hydr)oxyd verdankt hätten.

E. Fischer und J. Hirschberger[1]) gaben in einer zweiten Abhandlung über *Mannose*[2]) zunächst eine etwas vereinfachte und auf Arbeit in gröfserem Mafsstabe berechnete Vorschrift zur Darstellung derselben aus Mannit. Aehnlich wie früher aus dem *Phenylhydrazon* abgeschieden, dann durch wiederholtes Aufnehmen mit warmem Alkohol und Fällung mit Aether gereinigt, resultirte sie in weifsen, amorphen Flocken, welche bei längerem Stehen unter absolutem Alkohol zu einer harten, aber unkrystallinischen Masse erstarrten; in feuchter Luft zerflofs diese wieder. Zur Bestimmung der specifischen Drehung, sowie des Reductionsvermögens wurde der Gehalt der angewandten Lösung durch Fällung der Mannose als Hydrazon festgestellt, wobei, um möglichst vollständige Abscheidung zu erreichen, ein Zusatz von Alkohol und Aether nothwendig war. Bei $p = 8{,}53$ und $d^{20}_{4} = 1{,}0416$ ergab sich $[\alpha]_D = + 12{,}89^0$. Zur Reduction von 1 ccm Fehling'scher Lösung wurden 4,31 mg Mannose (in circa einprocentiger Lösung) gebraucht. Mit fuchsinschwefliger Säure gab die Mannose keine Färbung. In ihrer alkoholischen Lösung entstand durch alkoholisches Kali ein flockiger Niederschlag; mit Wasser vier Stunden auf 140° erhitzt, lieferte sie neben Huminsubstanzen Furfurol, mit starker Salzsäure 20 Stunden im Wasserbad erwärmt, etwas Lävulinsäure; bei dreistündigem Erwärmen mit mehr als 100 Thln. 7,5 procentiger Salzsäure blieb sie übrigens gröfstentheils unangegriffen. Mit wässeriger Blausäure vereinigte sie

---

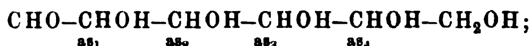
[1]) Ber. 1889, 365. — [2]) Erste Abhandlung: JB. f. 1888, 2320.

sich, besonders leicht bei Zusatz von ein wenig Ammoniak [1]), zu dem *Amid der Mannosecarbonsäure*, welche sich aus der zunächst bei gewöhnlicher Temperatur belassenen, schliefslich auf 50° erwärmten Reactionsflüssigkeit nach und nach in Gestalt eines dicken, flockigen Niederschlages abschied und in gereinigtem Zustande ein weifses Pulver vom Schmelzpunkt 182 bis 183° vorstellte. Dieses wurde in *mannosecarbonsaures Baryum* übergeführt, ein in kaltem Wasser schwer lösliches, unter dem Mikroskop in undeutlich krystallinischen, kugeligen Aggregaten erscheinendes Salz, welches, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$ zeigte. Dasselbe gab bei der Zerlegung mit Schwefelsäure das *Lacton der Mannosecarbonsäure*, welches sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löste, aus letzterem durch Aether in Gestalt büschel- oder warzenförmig verwachsener Nadeln, $C_7H_{12}O_7$, abgeschieden wurde und bei 148 bis 150° schmolz. Hierin ähnelt dieses Lacton demjenigen der Dextrosecarbonsäure [2]), mit welchem es indessen nicht identisch ist. Neben dem Lacton wurde manchmal ein bei 167 bis 169° schmelzendes Product erhalten, wohl die *Mannosecarbonsäure* selbst. Beim Kochen des Baryumsalzes mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstand neben einem Oel, das wahrscheinlich *Heptolacton* vorstellte, *normale Heptylsäure*, die als solche durch ihre physikalischen Eigenschaften, sowie durch ihr Baryum- und Calciumsalz charakterisirt war [3]). Daraus folgt, dafs die Mannose die in der ersten Abhandlung vermuthete Constitution nicht besitzen kann, sondern mit der Dextrose (und Galactose) structuridentisch sein mufs. Der Dextrose stellt sie sich auch durch die oben erwähnte Resistenz gegen Salzsäure an die Seite [4]). Ihre nahe Beziehung zu dieser Glycose erhellte ferner daraus, dafs das *Phenylmannosazon* sich bei genauerer Untersuchung, entgegen der früheren Annahme, identisch mit dem Phenyl-

---

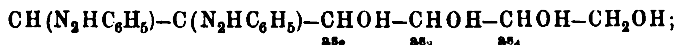
[1]) Kiliani, JB. f. 1888, 1889, 1891. (An letzterer Stelle ist statt 14 Stunden zu lesen: 24 Stunden.) — [2]) Derselbe, JB. f. 1886, 1769. — [3]) Derselbe, daselbst, S. 1385 f.; JB. f. 1888, 1890 f.; Fischer und Tafel, JB. f. 1888, 1426. — [4]) Vgl. Sieben, in der im JB. f. 1884, 1670 besprochenen Arbeit; auch Conrad und Guthzeit, JB. f. 1886, 1773.

glycosazon erwies und dem entsprechend auch in Glycoson [1]), sow
Isoglycosamin [2]) übergeführt werden konnte. Die Erklärung für die
Verhältnisse leiten die Autoren, auf Grund der Theorie von Le B
und van't Hoff, in folgender Weise ab: In der Dextrose und d
Mannose sind vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhande



$$CHO-\underset{as_1}{CHOH}-\underset{as_2}{CHOH}-\underset{as_3}{CHOH}-\underset{as_4}{CHOH}-CH_2OH;$$

im Phenylglycosazon (= Phenylmannosazon) nur noch drei:



$$CH(N_2HC_6H_5)-C(N_2HC_6H_5)-\underset{as_2}{CHOH}-\underset{as_3}{CHOH}-\underset{as_4}{CHOH}-CH_2OH;$$

diese drei Kohlenstoffatome werden also in der Dextrose und d
Mannose in gleichem Sinne asymmetrisch sein; die Verschiede
heit beider Zuckerarten kann nur durch das mit as_1 bezeichne
Atom bedingt sein, welches in der Dextrose rechtsdrehend,
der Mannose linksdrehend wirkt. Bei der Reduction zu Mannit m
dann allerdings entweder bei ersterer oder bei letzterer an dies
Atom eine stereoisomere Umlagerung stattfinden; und zwar w
das wahrscheinlich bei der Dextrose der Fall sein, da die R
duction hier viel weniger glatt verläuft, als bei der *Mann*
Letztere wäre demnach der wahre Aldehyd des Mannits. — D
die Mannose in Honig, sowie in Traubensaft nicht aufzufind
war, ist bereits mitgetheilt; ebenso wenig konnte sie aus Rohrzuck
Maltose, Raffinose, Melasse, Trehalose, Manna, Kartoffelstär
Lichenin, Traganthgummi, Gummi arabicum, Leinsamen, Quitt
samen, Flohsamen oder Carragheenmoos abgeschieden werden

In einer dritten Abhandlung wiesen Dieselben [4]) aber d
auf hin, dafs die *Mannose* mit der inzwischen von Reifs [5])
der Reservecellulose einer ganzen Reihe von Samen, name
lich der Steinnüsse, durch Hydrolyse erhaltenen *Seminose* u
zweifelhaft identisch ist. Letztgenannte Zuckerart war auch sch
von ihrem Entdecker nur deshalb als verschieden von Mann
angesehen worden, weil sie mit Bleiessig einen Niederschlag g
während die Mannose nach einer Angabe, welche Fischer u

---

1) Dieser JB., S. 2032. — 2) Siehe S. 2033. — 3) Ueber Mannose
Salepschleim siehe Gans und Tollens, JB. f. 1888, 2321. — 4) Ber. 1
1155. — 5) Dieser JB.: Pflanzenchemie, S. 2086.

Hirschberger in Ihrer zweiten Abhandlung (S. 2036) darüber gemacht hatten, durch dieses Reagens nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt werden sollte. Als die eben Genannten nun aber das Verhalten der Mannose gegen Bleiessig erneuter Prüfung unterzogen, fanden Sie, dafs dieselbe in verdünnter Lösung damit allerdings erst nach längerem Stehen, in concentrirter Lösung dagegen schon in kürzester Zeit einen reichlichen, amorphen Niederschlag erzeuge. Auch gegen Hydroxylamin verhielt die Mannose sich ganz wie die Seminose: sie gab damit eine krystallinische Ausscheidung von *Mannosoxim*, $C_6H_{13}NO_6$, welche sich in warmem Wasser sehr leicht wieder löste und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 176 bis gegen 184° schmolz.

Dieselben stellten dann auch Ihrerseits, wie Sie in einer vierten Abhandlung[1]) über *Mannose* mittheilten, die „*Seminose*“ aus den *Steinnüssen*, resp. aus dem in diesen enthaltenen „*Seminin*“ dar und fanden so durch den directen Vergleich die Identität beider Zuckerarten bestätigt. In Anbetracht der grofsen Quantitäten, in welchen die Steinnufsabfälle zur Verfügung stehen, sowie der daraus zu erzielenden reichen Ausbeute, ist demnach die Mannose eine leicht zugängliche Substanz geworden. Die Verfasser schlugen bei deren Bereitung folgenden Weg ein: 1 Thl. des gesiebten Materials wurde mit 2 Thln. sechsprocentiger Salzsäure sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung heifs colirt, der Rückstand abgeprefst und nochmals mit Wasser extrahirt, die vereinigte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt, mit Natronlauge neutral gemacht und in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin im Ueberschufs versetzt; die Menge des derart präcipitirten Hydrazons betrug 37 Proc. des in Arbeit genommenen Materials. Durch eine zweite Behandlung der Prefslinge mit Salzsäure konnte sie auf 49 Proc. gesteigert werden, was eine Gesammtausbeute von 33 Proc. Mannose bedeutet. Letztere wurde aus dem umkrystallisirten Hydrazon auf dem üblichen Wege abgeschieden. Sie zeigte $[\alpha]_D = + 14{,}36°$. — Durch Einwirkung von Brom — 2 Thle. auf 1 Thl. des in

---

[1]) Ber. 1889, 3218.

5 Thln. Wasser gelösten Zuckers — wurde die Mannose zu (nur in Lactonform beständiger) *Mannonsäure* oxydirt, welche beim Erwärmen der von überschüssigem Brom, sowie dem gebildeten Bromwasserstoff befreiten Reactionsflüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin in Gestalt ihres *Hydrazides* abgeschieden wurde. Dieses, $C_6H_{11}O_6{-}N_2H_2C_6H_5$, krystallisirte in farblosen, schiefen kleinen Prismen, die in heifsem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich waren und bei 214 bis 216° schmolzen. Zur Verseifung wurde es mit Barythydrat eine halbe Stunde gekocht, nach dem Erkalten das abgeschiedene Phenylhydrazin mit Aether ausgeschüttelt, die wässerige Flüssigkeit, eventuell zusammen mit dem meistens ausgefallenen basischen Barytsalze, wieder zum Sieden erhitzt, mit der zur Bindung des Baryts gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt, mit Thierkohle behandelt und zum Syrup eingedampft; beim Erkalten gestand dieser zu einer strahlig krystallinischen Masse von *Mannonsäurelacton*, $C_6H_{10}O_6$. Mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heifsem umkrystallisirt, bildete dasselbe lange, farblose Nadeln, die bei 149 bis 153° schmolzen. Seine wässerige Lösung zeigte, bei $p = 10{,}0$ [1]) und $d^{20}_{4} = 1{,}0381$, $[\alpha]_D = + 53{,}81^0$; sie reagirte neutral, löste aber die Carbonate der alkalischen Erden beim Kochen leicht auf. Derart wurden erhalten: das *mannonsaure Calcium*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca . 2H_2O$, mikroskopische, meist kugelig aggregirte Prismen, die bei 108° nicht an Gewicht verloren; das *mannonsaure Strontium*, $(C_6H_{11}O_7)_2Sr . 3H_2O$, aus Alkohol in schiefen kleinen Prismen anschiefsend, die bei 108° ebenfalls nichts abgaben; das *mannonsaure Baryum*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$ (bei 108° getrocknet), das sich nur amorph zeigte. Die Mannonsäure ist mit der Mannitsäure, welcher Gorup-Besanez [2]) die gleiche Formel zugeschrieben hat, jedenfalls nicht identisch. Bei weiterer Oxydation ihres Lactons mit Salpetersäure entstand eine *zweibasische Säure*, welche ein unlösliches, gut krystallisirbares *Doppelhydrazid*, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$, sowie ein schwer lösliches, gleichfalls krystallisirbares *Calciumsalz* gab.

---

[1]) Als absolute Mengen sind angegeben: Lacton 2,0004; Wasser 14,0062; in letzterer Zahl wird statt 14 zu lesen sein: 18. — [2]) JB. f. 1861, 729 f.

— In Acetylchlorid löste die Mannose sich langsam auf, unter Bildung eines beim Verdunsten der ätherischen Lösung syrupförmig zurückbleibenden Productes, das beim Erwärmen mit Wasser wieder in Mannose, Essigsäure und Salzsäure zerfiel und demnach jedenfalls die entsprechende *Acetochlorhydrose* vorstellte. — Dieselben constatirten schliefslich noch, dafs bei der Gährung der Mannose *Aethylalkohol* gebildet werde; wie nicht anders zu erwarten, liefs sich letzterer auch, ohne vorangehende Isolirung des Zuckers, direct aus den Steinnüssen gewinnen, eine Thatsache, die vielleicht von technischer Bedeutung sein dürfte.

E. Erwig und W. Königs[1]) berichteten über *Pentaacetyldextrose* und *-galactose.* Erstere stellten Sie nach der Acetylirungsmethode von Franchimont[2]) dar, indem Sie in 20 bis 22 ccm fast siedend heifses Essigsäureanhydrid, welches etwas Chlorzink aufgelöst enthielt, 5 g gepulverte Dextrose eintrugen und nach der unter stürmischem Aufkochen rasch erfolgten Lösung noch zehn Minuten lang am Rückflufskühler erhitzten. Die Flüssigkeit wurde dann eingedampft, der Rückstand durch wiederholtes Abdampfen mit Alkohol, sowie durch Waschen mit kaltem Wasser von Essigsäure und Chlorzink befreit und schliefslich unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die beim Erkalten anschiefsenden, feinen weifsen Nadeln hatten den Schmelzpunkt 111 bis 112° und liefsen sich bei vorsichtigem Erhitzen in geringer Menge unzersetzt verflüchtigen; sie schmeckten schwach bitter und waren in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich. In Chloroform gelöst, zeigte die Substanz starke Rechtsdrehung. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(OC_2H_3O)_5O$. Durch fünfstündiges Kochen mit Zehntelnormalschwefelsäure wurde die hieraus sich berechnende Menge Essigsäure abgespalten, unter Rückbildung von Dextrose, welche aus der neutralisirten Flüssigkeit als Phenylglycosazon abzuscheiden war. — Bei der Acetylirung des Traubenzuckers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat — nach

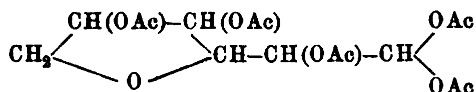
[1]) Ber. 1889, 1464, 2207. — [2]) JB. f. 1879, 598.

Liebermann[1]) — entsteht, wie bekannt[1]), *Octoacetyldiglycose* $C_{28}H_{38}O_{19} = [C_6H_7(OC_2H_3O)_4O]_2O$, vom Schmelzpunkt 134° Die Verfasser erhielten dieselbe Verbindung auch bei der Acetylirung der Dextrose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink, als Sie, in der Absicht, die Reaction zu mäſsigen, zunächst eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmten und schlieſslich nur kurze Zeit aufkochen lieſsen. Durch weiteres halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink ging die Octoacetyldiglycose in Pentacetyldextrose über. *Octoacetylmaltose*[1]) dagegen, deren Schmelzpunkt bei 156 bis 157° beobachtet wurde, blieb bei einstündigem Kochen mit diesem Gemisch unverändert. — Die *Pentaacetylgalactose* stellten Erwig und Königs durch Erhitzen der Galactose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dar. Sie krystallisirte aus heiſsem Alkohol in farblosen, glasglänzenden Tafeln, welche nach Muthmann die rhombische Combination $0P$, ∞P, meist mit $\breve{P}\infty$ und $\bar{P}\infty$, nach $a:b:c = 0{,}9276:1:1{,}3951$, vorstellten und die optische Axenebene in der Richtung des Makropinakoïds, die spitze Bisectrix in derjenigen der c-Axe zeigten. Der Schmelzpunkt war 142°, das Verhalten gegen Lösungsmittel ähnlich wie beim Dextrosederivat. Die Chloroformlösung war, wie dort, rechtsdrehend. Die Elementaranalyse stimmte auf $C_{16}H_{22}O_{11}$; dem entsprechend wurden durch siebenstündiges Kochen mit (zehntel normal-) Schwefelsäure aus einem Molekül der Verbindung 5 Mol. Essigsäure abgespalten, unter Regeneration von Galactose, die in Gestalt ihres Osazons (Schmelzpunkt 190 bis 191°) nachgewiesen wurde. Die Pentaacetylgalactose bildet sich übrigens in geringer Menge auch bei längerem Kochen von Galactose mit Essigsäureanhydrid allein, ohne Natriumacetat. Die Anwendung von Chlorzink dagegen ergab ein nicht krystallisirendes Product. — In ihren chemischen Eigenschaften zeigten die beiden Pentacetylderivate ein im Wesentlichen übereinstimmendes und theilweise recht bemerkenswerthes Verhalten. Beide reducirten die Fehling'sche Lösung. Dagegen wurden sie durch essigsaures Phenylhydrazin

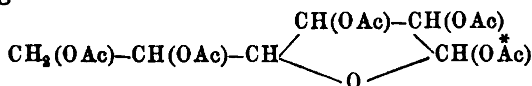
---

1) Siehe Herzfeld, JB. f. 1880, 1011.

(oder salzsaures mit Natriumacetat) kaum angegriffen und durch freies Phenylhydrazin nur in undefinirbare Producte umgewandelt. Mit Hydroxylamin oder mit p-Toluidin gingen sie keine Verbindungen ein. Gegen Phosphorpentachlorid verhielten sie sich gänzlich indifferent. Bei der Behandlung mit Brom gaben sie keine der Glycon- resp. Galactonsäure entsprechenden Producte; sie blieben dabei der Hauptsache nach unverändert. Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung, sowie Kaliumpermanganat bewirkten langsame, doch totale Oxydation, ohne intermediäre Bildung von Säuren der C_6-Reihe. — Es scheint demnach, dafs Pentaacetyldextrose und -galactose eine Aldehydgruppe nicht enthalten, vielmehr als furfuranartige Anhydride zu betrachten sind. Dem entsprechend könnte man erstens annehmen, dafs sie gar nicht eigentliche Substitutionsproducte der zu Grunde liegenden Glycosen vorstellen: dafs bei ihrer Entstehung eine Anlagerung des Acetyloxyds an die Aldehydgruppe[1]) und die Anhydridbildung erst während der Reaction stattgefunden habe, in welchem Falle ihre Structur etwa durch die Formel



auszudrücken wäre; oder aber man könnte zweitens auch unter Aufstellung der Formel



der Ansicht beipflichten, dafs die freien *Glycosen* selbst *hydrirte Furfuran-Abkömmlinge* (oder ähnliche Anhydride) seien[2]), und deren abweichendes Verhalten durch die Hypothese erklären, dafs sie in Folge der Gegenwart eines beweglichen Wasserstoffatoms, welches in den Acetylderivaten durch das mit * bezeichnete Radical substituirt ist — oder, wie Dieselben interpretiren, durch Addition und Wiederabspaltung von Wasser — leicht in die Aldehydform überzugehen vermögen[3]).

---

[1]) Vgl. Geuther, JB. f. 1858, 292. — [2]) JB. f. 1888, 2307. — [3]) Vgl. beim folgenden Referat.

In diesem Sinne sprach sich auch Zd. H. Skraup[1]) über die *Constitution der Dextrose* aus. Derselbe kam nämlich bei der näheren Untersuchung der von Ihm dargestellten *Pentabenzoyldextrose*[2]) zu ganz analogen Resultaten wie die vorgenannten Forscher bezüglich der Acetylglycosen. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin erhielt Er als einziges faſsbares Product das symmetrische Benzoylphenylhydrazin (Schmelzpunkt 169°)[3]) und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Salpetersäure nur Benzoësäure, keine benzoylirte Glyconsäure. Er schlieſst demzufolge, daſs die Dextrose, wenn sie sich auch in anderen Fällen als Aldehyd erweise, doch bei der Benzoylirung offenbar als Anhydrid reagire; diese beiden Formen, mit deren Auftreten vielleicht die Erscheinung der Birotation zusammenhänge, müſsten natürlich — durch einen siebensäurigen Alkohol als Zwischenglied — leicht in einander übergehen können. In der Voraussetzung, daſs ein solcher Alkohol vielleicht in der „krystallwasserhaltigen“ Dextrose vorliege, prüfte Skraup, ob letztere sich etwa gegen Phenylhydrazin anders verhalte, als der wasserfreie Zucker. Die Versuche, bei denen im Allgemeinen die Vorschrift innegehalten wurde, welche Fischer[4]) zur Darstellung Seines Dextrosephenylhydrazins gegeben hat, lieſsen nun zwar eine Regelmäſsigkeit des Reactionsverlaufes nicht erkennen; dagegen ergab sich das interessante Resultat, daſs neben jenem *Dextrosephenylhydrazin* noch eine *zweite*, damit *isomere Hydrazinverbindung* existirt. Merkwürdiger Weise bildete sich letztere, die „*β*“-*Verbindung*, bei sämmtlichen Versuchen, erstere, die „*α*“-*Verbindung*, nur bei einigen, und dann als Nebenproduct. Das *α-Hydrazon*, für welches sich die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ $-N_2HC_6H_5$ bestätigt fand[5]), wurde aus alkoholischer Lösung in mikroskopischen, unregelmäſsigen Tafeln gewonnen, welche bei 144 bis 146° schmolzen. Das *β-Hydrazon*, derselben Formel entsprechend zusammengesetzt, schied sich aus concentrirter alkoho-

[1]) Monatsh. Chem. 10, 401; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 444. Als Mitarbeiter wird D. Wiegmann genannt. — [2]) Dieser JB., S. 1357. — [3]) Siehe JB. f. 1887, 1205. — [4]) Daselbst, S. 2239. — [5]) An Wasserstoff wurde allerdings über 0,6 Proc. zu wenig erhalten.

lischer Lösung in unkrystallinischen, kugeligen Gebilden, aus verdünnter in langen weifsen Nadeln ab; es verflüssigte sich zwischen 115 und 118°. Hervorzuheben ist, dafs beide Verbindungen neben einander auch dann resultirten, als wasserfreier Traubenzucker mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin ohne Zusatz von Wasser erwärmt wurde — wobei allerdings zu bedenken ist, dafs sich letzteres ja während der Reaction bildet. Eine Umwandlung der einen Verbindung in die andere war nicht zu bewirken; dagegen gaben sie beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin beide das bekannte Phenylglycosazon. Hieraus folgert Skraup, dafs die eine Verbindung sich von einem α-Anhydride, $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH(OH)}$, ableite. Aufser Betracht läfst Er dabei übrigens, warum alsdann das Pentabenzoylderivat dieses Anhydrides kein entsprechendes Hydrazon geben soll [1]).

A. Hefftér [2]) erhielt durch *Einwirkung von Chloral auf Glycose zwei* iso- oder polymere *Verbindungen* $C_8H_{11}Cl_3O_6 = C_6H_{12}O_6 + C_2HCl_3O - H_2O$ [3]). Zur Darstellung derselben wurde ein Gemenge ungefähr gleicher Theile der Componenten im geschlossenen Rohre eine bis zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, bis unter Bräunung eine homogene, zähflüssige Masse entstanden war; diese erstarrte beim Erkalten; sie wurde dann mit heifsem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit viel heifsem Wasser verdünnt, von harziger Ausscheidung abfiltrirt, zur Verjagung des Alkohols und überschüssigen Chlorals mehrmals eingedampft und nach nochmaliger Verdünnung der Abkühlung überlassen, worauf sich Krusten der *schwer löslichen Verbindung* absetzten. Dann wurde weiter concentrirt und so eine Krystallisation von Nadeln der *leichter löslichen Verbindung*

---

[1]) Die Sachlage bedarf offenbar noch weiterer Aufklärung. Immerhin möge die Bemerkung erlaubt sein, dafs es sich vielleicht um einen complicirten, doch keineswegs vereinzelt dastehenden Fall von Tautomerie handelt. [*C. L.*] — [2]) Ber. 1889, 1050. — [3]) Vgl. die Aehnliches behandelnde Arbeit von Schiff, JB. f. 1888, 2308.

erzielt. Erstere Substanz bildete nach dem Umkrystallisiren perlmutterglänzende Blättchen, die bei 230° schmolzen, von kaltem Wasser gar nicht, von heifsem wenig gelöst wurden und ohne Geschmack — wie es schien, auch ungiftig waren. Die andere, nadelförmige Substanz verflüssigte sich bei 186°; sie war in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter löslich, schmeckte bitter und war schon in kleinen Mengen giftig. Beide Verbindungen waren rechtsdrehend und reducirten die Fehling'sche Lösung, nicht aber Quecksilberoxyd. Gegen Alkalien und gegen Säuren verhielten sie sich indifferent. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung lieferte die schwer lösliche Verbindung eine bei 200 bis 201°, die leichter lösliche eine bei 215° schmelzende Säure. Diese beiden *Säuren* waren im Uebrigen einander sehr ähnlich; sie krystallisirten in feinen Nadeln und enthielten 36,1 und 36,3 Proc. Chlor. In den *Baryumsalzen* wurden 18,25 und 18,50 Proc. Baryum gefunden.

A. C. Chapman [1]) stellte *Zinkdextrosat* dar, indem Er eine Lösung von 4 g Zinkhydroxyd in einer möglichst geringen Menge starken wässerigen Ammoniaks zu einer solchen von 5 g Dextrose in ca. 400 ccm 90procentigen Alkohols fügte. Die Verbindung fiel dabei als weifser, käsiger Niederschlag aus. Im Vacuum getrocknet, zeigte sie die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 . 2 ZnO . 3 H_2O$. Durch Wasser wurde sie wieder in Dextrose und Zinkoxyd (nicht -hydroxyd?) zerlegt.

Ueber die durch M. Schuster [2]) bestimmte *Krystallform des Fruchtzuckers* ist das Wesentlichste bereits im JB. f. 1887, 2268 angeführt worden.

E. Jungfleisch und L. Grimbert [3]) fanden, dafs die Abweichung, welche nach Ihnen [4]) das *Drehungsvermögen des Invertzuckers* gegenüber dem aus den betreffenden Zahlen für Lävulose und Dextrose berechneten Werthe zeigt [5]), nicht auf der gegenseitigen Einwirkung dieser beiden Glycosen, sondern darauf beruht, dafs

---

[1]) Chem. Soc. J. 55, 576. — [2]) Zeitschr. Kryst. 17, 304 [Auszug aus Tschermak's min. u. petrogr. Mitth. 9 (1887), 216]. — [3]) Compt. rend. 108, 144. — [4]) JB. f. 1888, 2319. — [5]) Vgl. dazu Hönig und Jesser, daselbst, S. 2318.

durch Salz- oder Schwefelsäure — also die gewöhnlichen Invertirungsmittel — die Drehung der *Lävulose* gesteigert wird [1]), unter Bildung eines noch näher zu definirenden „Alterationsproductes" [2]). Auch Oxalsäure wirkte, wenigstens in der Hitze, in diesem Sinne auf die Lävulose ein. Essig- und Ameisensäure übten dagegen in fünf- bis zehnprocentiger Lösung und bei 100° keinen Einflufs auf die Rotation der Lävulose aus; der mit diesen Säuren erhaltene Invertzucker zeigte denn auch ein mit der Rechnung übereinstimmendes Drehungsvermögen.

Es würde deshalb, wie Dieselben [3]) in einer späteren Mittheilung über *Zuckeranalyse* bemerken, bei der polarimetrischen Untersuchung von *Invertzucker neben Rohrzucker* enthaltenden Producten angezeigt sein, die Inversion mittelst Essigsäure vorzunehmen. Allein die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist nur eine beschränkte. Wie nämlich schon Spohr [4]) — dessen Arbeit den Verfassern allerdings nicht bekannt gewesen zu sein scheint — beobachtet hat, wird die invertirende Kraft der Essigsäure durch die Gegenwart von Alkaliacetat in hohem Grade beeinträchtigt, und ähnlich wirken auch viele andere Salze, namentlich die ameisensauren, milchsauren, weinsauren, citronensauren und schwefelsauren Alkalien.

Von H. W. Wiley [5]) liegt eine Notiz vor über *reducirenden Zucker aus Sorghum und Zuckerrohr*. Er hatte diesen früher [6]) als eine besondere inactive Glycosenart, „*Anoptose*" — vergleichbar mit Maumené's „Inactose" [7]) — angesprochen. Neuerdings scheint Er indessen mehr der Ansicht zuzuneigen, dafs es sich um gewöhnlichen *Invertzucker* handle, dessen Drehung durch daneben vorhandenes Dextrin verdeckt sei.

Maquenne [8]) berichtete über einen *neuen Zucker mit aromatischem Kern*, den *β-Inosit*, $C_6H_{12}O_6$. Er erhielt denselben durch kurze Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure auf einen

---

[1]) Vgl. Gubbe, JB. f. 1885, 339. — [2]) Vgl. dazu Conrad und Guthzeit, JB. f. 1886, 1773 f. — [3]) Compt. rend. 109, 867. — [4]) JB. f. 1885, 1748 f. — [5]) Chem. Soc. Washington Bull. 4, 22. — [6]) Vgl. die im JB. f. 1885, 2141 erwähnte Publication. — [7]) Siehe JB. f. 1887, 362. — [8]) Compt. rend. 109, 812, 968.

als *β-Pinit* bezeichneten Körper $C_7H_{14}O_6$, welcher, wie de (α-)*Pinit* von Berthelot[1]), aus der harzigen Ausschwitzung vo *Pinus Lambertiana* gewonnen und in seinen Eigenschaften vo diesem hauptsächlich nur durch etwas gröſseres Drehungsvermöge unterschieden war: während nach Berthelot $[\alpha]_g$ für de eigentlichen Pinit $+58,6^0$ beträgt, ergab sich für β-Pin $[\alpha]_D = +65,51^0$. Es ist das anderseits fast genau dieselb Zahl, welche sich auch für den *Sennit*[1]) angegeben findet; d der β-Pinit ferner auch im Schmelzpunkt, 186 bis 187⁰ (corr mit dem Sennit übereinstimmt, so dürfte er mit diesem wo identisch sein. Seine Beziehung zum β-Inosit ist ganz die näm liche, wie die des Bornesits zum eigentlichen (α-)Inosit[2]): er i der *Monomethyläther* desselben. — Der *β-Inosit* schied sich a der nach der Zerlegung des Pinits resultirenden, eingedampft Flüssigkeit auf Zusatz von Alkohol als krystallinischer Niede schlag ab, der unter dem Mikroskop Tetraëderformen zeigte. E war in Wasser sehr leicht, in Aether nicht löslich und schmo bei 246⁰ (corr.). Auf das polarisirte Licht wirkte er rechtsdrehen und zwar hatte $[\alpha]_D$ fast dieselbe Gröſse, wie bei dem Monomethy äther: 65,0⁰ (in zehnprocentiger Lösung). Bei der Reduction m Jodwasserstoff und Phosphor (bei 160 bis 170⁰) und bei der Ox dation mit Salpetersäure gab er im Wesentlichen dieselben Pr ducte, welche Maquenne früher[3]) aus dem eigentlichen Ino bei gleicher Behandlung gewonnen hatte. Gegen Fehling'sc Lösung und Phenylhydrazin verhielt er sich indifferent. Dur Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink wurde er *Hexaacetyl-β-inosit*, $C_6H_6(C_2H_3O)_6O_6$, übergeführt, eine in Wass unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, nicht krystallisirba leicht schmelzbare, flüchtige Substanz, die bei der Verseifu β-Inosit regenerirte. Der entsprechende *Hexabenzoyl-β-inos* $C_6H_6(C_7H_5O)_6O_6$, mittelst Benzoylchlorid bei Gegenwart v etwas Zink erhalten, krystallisirte aus heiſsem Amylalkohol weiſsen Nadeln, welche bei 253⁰ schmolzen. — Der β-Inosit er

---

[1]) Siehe Citat im JB. f. 1887, 2252. — [2]) Daselbst, S. 2257. Vgl. fer folgendes Referat (Quebrachit und Links-Inosit). — [3]) JB. f. 1887, 2253

stand übrigens auch, und zwar unzweifelhaft wieder unter gleichzeitiger Abspaltung von Methyl, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf *α-Pinit*, wovon Maquenne durch Berthelot eine Probe zur Verfügung gestellt war. (Die bisher für α-Pinit angenommene Formel bedarf daher jedenfalls der Berichtigung.)

C. Tanret [1]) beschrieb ein weiteres Glied der Inositgruppe, den *Links-Inosit*, sowie den dazu gehörigen *Monomethyläther*, *Quebrachit* genannt. Letzteren isolirte Er aus der *Quebrachorinde* (von *Aspidosperma Quebracho*). Dieselbe wurde mit Kalkmilch angemengt, mit 50 procentigem Alkohol ausgelaugt, die Flüssigkeit concentrirt, nach der Neutralisation durch Essigsäure mit essigsaurem Blei gefällt, das Filtrat dann mit ammoniakalischem Bleiacetat versetzt, der gewaschene Niederschlag durch Schwefelsäure zerlegt, die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung eingedampft, der dickflüssige Rückstand mit 90 procentigem Alkohol erschöpft, die Solution mit Aether vermischt, die hierdurch bewirkte Ausscheidung mit Wasser aufgenommen und die Lösung zum Syrup eingeengt; dieser erfüllte sich in der Kälte nach einigen Tagen mit feinen Krystallen, die schliefslich durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisirung aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Der so in einer Menge von 1 Prom. der Rinde erhaltene Quebrachit bildete wasserfreie, rhombische Prismen der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_6$, vom spec. Gewicht 1,54 (bei 0°). Er besafs einen sehr süfsen Geschmack und löste sich bei 10° in 1,7 Thln. Wasser; in kochendem, absolutem Alkohol war er ziemlich, in Aether dagegen nicht löslich. Er schmolz bei 186 bis 187° und siedete im Vacuum gegen 210°. $[\alpha]_D$ war = — 80°. Mit Hefe gährte er nicht; er reducirte nicht die alkalische Kupferlösung, wohl aber ammoniakalisches Silbernitrat. In concentrirter Schwefelsäure löste er sich unter Bildung von *Quebrachitschwefelsäure*, welche mit Kalk und Baryt lösliche, unkrystallisirbare Salze lieferte; durch Salpeterschwefelsäure wurde er in ein zersetzliches *Nitrat* verwandelt, durch Essigsäureanhydrid und Chlorzink in ein krystallisirtes *Acetylderivat* vom Schmelzpunkt 89°. Er gab die

---

[1]) Compt. rend. 109, 908.

Scherer-Seidel'sche Inositreaction [1]). Beim Erhitzen mit Jod wasserstoffsäure wurde er unter Abspaltung von 1 Mol. Jodmethy in *Links-Inosit* übergeführt; die überdestillirte Säure zeigte i einem Versuche deutlichen Benzolgeruch, hatte also offenbar scho auf einen Theil des entstandenen Kohlenhydrates weiter einzu wirken begonnen. Der Links-Inosit, aus der concentrirten Reac tionsflüssigkeit durch Aetheralkohol niedergeschlagen und dan umkrystallisirt, bildete glänzende Nadeln der Zusammensetzun $C_6H_{12}O_6 . 2H_2O$, die an der Luft rasch verwitterten; er löste sic leicht in Wasser (in 2,3 Thln. von 12°), wenig in Alkohol, nich in Aether. Er schmolz bei 238° und siedete im Vacuum gege 250°. Sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ war = —55°. Gegen Sa petersäure verhielt er sich wie der gewöhnliche Inosit.

C. Hitzemann und B. Tollens [2]) erhielten aus *Sorbit* - welcher in Nadeln der Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6 . H_2O$ krystall sirte — durch Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor gege 168° siedendes *Hexyljodür* [3]).

Wie schon im vorigen Jahresbericht [4]) anticipirt wurde, fande W. Will und C. Peters [5]) bei der Weiterführung Ihrer Unte suchung über die *Rhamnose* [6]), dafs die aus letzterer durch Sa petersäure entstehende sogenannte *Isodulcitsäure* mit der *Tr hydroxyglutarsäure* identisch sei. Die Säure wurde in ähnlich Weise, wie es Kiliani [7]) bei der Arabose beschrieben hat, Form des Calciumsalzes abgeschieden, dessen Fällung durch Z satz von Alkohol zu vervollständigen war. Aus dieser Verbindu wurde sie dann in das charakteristische, tafelförmige *Kaliumsa* $C_5H_6O_7K_2$, übergeführt, welches bei der krystallographisch Messung sich durchaus übereinstimmend mit dem von Hau hofer untersuchten trihydroxyglutarsauren Kalium erwies u auch dasselbe Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = +9,35$ bis 9,58°, b safs, wie das genannte Salz: von diesem zeigte eine Probe, welc Dieselben von Scheibler empfangen hatten, $[\alpha]_D = +9,1$

---

1) JB. f. 1887, 2256. — 2) Ber. 1889, 1048. — 3) Vgl. Vincent u Delachanal, dieser JB., S. 1353. — 4) S. 2812, Note 8). — 5) Ber. 18 1697. — 6) JB. f. 1888, 1426 f. — 7) Daselbst, S. 2310.

Durch doppelte Umsetzung wurden aus dem Kaliumsalze dargestellt: das bereits erwähnte *Calciumsalz*, als krystallinischer Niederschlag der Zusammensetzung $C_5H_6O_7Ca . 3 H_2O$; das *Baryumsalz*, $C_5H_6O_7Ba$ (bei 100°), eine voluminöse, in Wasser nicht unerheblich lösliche Verbindung; das *Bleisalz*, $C_5H_6O_7Pb . H_2O$, auch aus verdünnten Lösungen amorph sich abscheidend, und das *Silbersalz*, $C_5H_6O_7Ag_2$, eine rasch krystallinisch werdende Fällung, die in Wasser noch leichter löslich war, als das Calciumsalz. Die freie *Säure* selbst, $C_5H_8O_7$, resultirte beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als Syrup; nach mehrwöchentlichem Stehen schied sich daraus eine geringe Menge sechs- oder dreieckiger Täfelchen ab, die bei 118 bis 120° schmolzen und das Axenbild einaxiger Krystalle zeigten, also jedenfalls hexagonal waren. Die Trihydroxyglutarsäure entstand aus der Rhamnose sowohl durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, wie auch durch solche vom spec. Gewicht 1,33 einerseits, 1,15 anderseits. Ihre Bildung erfolgt offenbar in analoger Weise, wie die von α-Oxybuttersäure aus Methyläthyläthylenglycol [1]), oder die von Bernsteinsäure aus γ-Oxyvaleriansäure [2]). Als Nebenproducte wurden beobachtet: Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure. — Will und Peters beschrieben ferner die Krystallform des von Ihnen (sowie von Rayman) dargestellten *Rhamnolactons* (*Rhamnosaccharins*). Dasselbe krystallisirt rhombisch; Axenverhältniſs 0,6873 : 1 : 1,2600; Flächen $\infty P(110)$, $\breve{P}\infty$ (011), $^1/_2 \breve{P}\infty$ (012), $0P(001)$. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; die Axenebene war $0P$. Der Vergleich dieser Daten mit den Ergebnissen, zu welchen Haushofer [3]) bei der krystallographischen Untersuchung des dem Rhamnolacton im Uebrigen recht ähnlichen Metasaccharins gelangte, liefert ein weiteres Argument für die Nichtidentität beider Verbindungen [4]). Für das Drehungsvermögen des Rhamnolactons konnten, wahrscheinlich in Folge partiellen Ueberganges des letzteren in die zugehörige Säure, keine constanten Werthe erhalten werden.

[1]) Wurtz, JB. f. 1858, 255; Wagner und Saytzeff, JB. f. 1875, 279. — [2]) Messerschmidt, JB. f. 1881, 741. — [3]) JB. f. 1883, 1365; f. 1884, 1406. — [4]) Die betreffenden Angaben des vorliegenden Originals sind mit Druck- oder Schreibfehlern in ungewöhnlichem Grade durchsetzt.

Maquenne[1]) gewann durch Kochen von *Rhamnose* mit dem vierfachen Gewicht etwa 20 procentiger Schwefelsäure dasselbe *Methylfurfurol*, $C_6H_6O_2$, welches Er auch aus dem sogenannten Fucusol[2]) abgeschieden und als identisch mit dem von Hill[3]) aus Holztheer isolirten Methylfurfurol erkannt hatte. Es siedete bei 186 bis 187° und gab ein bei 85° schmelzendes *Methylfurfuramid*, sowie ein nicht erstarrendes *Hydrazon*; beim Erhitzen mit Salzsäure färbte es sich grün, ebenso beim Hinzufügen von Schwefelsäure zur alhoholischen Lösung. Mit Chromsäuregemisch lieferte das Methylfurfurol Essigsäure. Es besitzt jedenfalls die Constitution $CH_3-C\overset{CH-CH}{\underset{O}{\Big\langle\quad\Big\rangle}}C-COH$ und verhält sich zur Rhamnose gerade so, wie das Furfurol selbst zur Arabose[4]). Die Menge, in welcher es aus jener erhalten wurde, betrug circa 6 Proc.; Furfurol war daneben nicht gebildet.

H. J. Wheeler und B. Tollens[5]) veröffentlichten eine ausführlichere Untersuchung über *Xylose* (*Holzzucker*). Daß dieser Körper eine auf die Molekularformel $C_5H_{10}O_5$ hindeutende Gefrierpunktserniedrigung zeige, war schon früher mitgetheilt worden[6]). In der vorliegenden Arbeit wird die *„Pentaglycosen“* Natur der Xylose — welche auch durch die Beobachtungen von Stone und Tollens über Furfurolbildung[7]) wahrscheinlich geworden war — endgültig bewiesen. Die Verfasser stellten die Xylose dar, indem Sie zunächst, im Wesentlichen nach der Methode von Thomsen[8]), aus *Buchenholz*-Spänen *Holzgummi*[9]) bereiteten und letzteres dann der Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure unterwarfen. Nach der Umkrystallisirung aus Alkohol und Wasser erhielten Sie den Zucker derart in weifsen Nadeln, welche bei 144 bis 145° schmolzen und die der oben gegebenen Formel entsprechende Zusammensetzung

[1]) Compt. rend. 109, 603. — [2]) Dieser JB.: Pflanzenchemie; vgl. auch Bieler und Tollens, daselbst. — [3]) Dieser JB.: Aldehyde der Fettreihe S. 1471 f. — [4]) Vgl. Stone und Tollens, JB. f. 1888, 2309 f. — [5]) Ann. Chem. 254, 304. — [6]) Tollens, Mayer und Wheeler, JB. f. 1888, 122. — [7]) Daselbst, S. 2310. — [8]) JB. f. 1879, 896. — [9]) Vgl. darüber dieser JB., S. 2066.

hatten. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ betrug nach längerem Stehen der Lösung + 18,5 bis 19,65°, fünf Minuten nach erfolgter Auflösung dagegen + 85,86°; die Xylose zeigt demnach eine hohe „*Multirotation*". Mit Salzsäure (1,09) erhitzt, gab sie keine Lävulinsäure; bei der Destillation mit 25procentiger Schwefelsäure dagegen viel Furfurol (vgl. vorige Seite). Bei der Oxydation mit Salpetersäure lieferte sie weder Schleimsäure noch Zuckersäure; neben etwas Oxalsäure und Kohlensäure entstanden dabei vielmehr *Tri(hydr)oxyglutarsäure*[1]) und *Tri(hydr)oxybuttersäure*; diese Säuren wurden in Form ihrer Calciumsalze abgeschieden, welche indessen nicht völlig von einander zu trennen waren. Mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt, gab die Xylose eine schön kirschrothe Lösung, die jedoch nach einigen Minuten dunkel und trübe ward. Dieselbe Farbenreaction zeigt auch die *Arabose*[2]). Das *Phenylxylosazon* schmolz, schnell erhitzt, bei 159 bis 160°. Derselbe Schmelzpunkt wurde auch beim *Phenylarabosazon*[3]) beobachtet, von welchem das Xylosederivat sich indessen durch leichtere Krystallisirbarkeit unterschied; es trat in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln auf, die pilzartig in einander verwebt waren. Seine Zusammensetzung ergab sich zu $C_{17}H_{20}N_4O_3$: dadurch ist also für die *Xylose* die Formel $C_5H_{10}O_5$ bestätigt.

E. Fischer und J. Meyer[4]) erhielten durch *Oxydation von Milchzucker* mit Brom (1 Thl. auf 1 Thl. des in 7 Thln. Wasser gelösten Zuckers) bei Zimmertemperatur die „*Lactobionsäure*", $C_{12}H_{22}O_{12}$. Dieselbe wurde, nachdem die Reactionsflüssigkeit von Brom und Bromwasserstoff befreit, sowie zum Syrup eingedampft war, von daneben vorhandenen reducirenden Substanzen durch Ausziehen der letzteren mit kaltem Eisessig getrennt und dann mittelst basischen Bleiacetats in das unlösliche *basische Bleisalz* übergeführt. Aus diesem mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, wurde sie aus der wässerigen Lösung durch Alkohol unter Zusatz von Aether als farbloser, stark sauer reagirender Syrup gefällt: Das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$ (bei 105° getrocknet), das *Baryum-*

---

1) Siehe S. 2050 f. — 2) Vgl. hierzu Ihl, JB. f. 1885, 1977. — 3) JB. f. 1887, 2250. — 4) Ber. 1889, 361.

salz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ba$ (ebenfalls bei 105° getrocknet), das *Cadmiumsalz* und das *neutrale Bleisalz* der Lactobionsäure blieben beim Verdunsten der wässerigen Lösungen als syrupförmige Massen zurück, die nach einigen Tagen erhärteten, ohne deutlich krystallinisch zu werden. Beim Erwärmen mit 5procentiger Schwefelsäure spaltete die Lactobionsäure sich in *Galactose* und *Glyconsäure*. Letztere wurde in Form ihres Baryumsalzes, durch Versetzen der concentrirten Lösung desselben mit Alkohol, abgeschieden und dann in das Calciumsalz[1]) verwandelt, welches feine, blumenkohlähnlich aggregirte Nadeln vorstellte und, bei 105° getrocknet, den der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ entsprechenden Kalkgehalt zeigte. Die Galactose wurde aus der vom glyconsauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit durch Einengen krystallisirt gewonnen. Die Bildung der Lactobionsäure und deren nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7$ erfolgende Spaltung bestätigt die von Fischer[2]) für den Milchzucker aufgestellte Constitutionsformel (bezüglich welcher übrigens nachzutragen ist, dafs die Stellung der mit der Aldehydgruppe der Galactose in Copulation tretenden Dextrose-Hydroxyle noch genauer zu bestimmen bleibt).

Dieselben[3]) stellten durch *Oxydation der Maltose* mit Brom in ganz analoger Weise die „*Maltobionsäure*", $C_{12}H_{22}O_{12}$, dar. Diese zeigte sowohl in freiem Zustande, wie auch in ihren Salzen, die gröfste Aehnlichkeit mit der Lactobionsäure. Das *Calciumsalz* gab, bei 105° getrocknet, auf $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$ stimmende Zahlen. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde die Maltobionsäure in *Dextrose* und *Glyconsäure* gespalten. — Es ergiebt sich aus diesen Versuchen ein neuer Beweis dafür, dafs die Maltose eine ganz ähnliche Structur besitzt, wie der Milchzucker[4]); auch für sie wird demnach eine die methylalartige Bindung andeutende

Formel, wie $CH_2(OH)-[CH(OH)]_4-CH\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH}\rangle[CH(OH)]_3-COH$

anzunehmen sein.

---

1) Vgl. Kiliani, JB. f. 1880, 1009. — 2) JB. f. 1888, 1366. — 3) Ber. 1889, 1941. — 4) Vgl. JB. f. 1887, 2241 f.; auch f. 1888, 2306 f.

J. H. Washburn und B. Tollens[1]) gelang die Darstellung von *Rohrzucker* aus den reifen Körnern von badischem *Mais* und amerikanischem *Süfsmais*[2]).

L. Périer[3]) gab an, dafs das *specifische Gewicht wässeriger Rohrzuckerlösungen* „bei einer gegebenen Temperatur und für ein Gesammtvolum von 100 ccm Flüssigkeit“ durch je 1 g Zucker um einen innerhalb gewisser Grenzen bis zur vierten Decimale constanten Werth erhöht werde, und zwar bei einem Gehalt von 1 bis 45 g um je 0,0039; bei einem solchen von 45 bis 55 g um je 0.0037; bei noch höherer Concentration um je 0,0036.

Einer nur im Auszuge[4]) vorliegenden Abhandlung von Th. Omeis über die *Inversion von Saccharose* sind etwa folgende Einzelheiten zu entnehmen: Zur vollständigen Inversion von 50 ccm einer 25procentigen Zuckerlösung ist fünf bis sieben Minuten langes Erwärmen mit fünf bis sechs Tropfen Salzsäure 1,124 auf die Temperatur des siedenden Wasserbades ausreichend. Durch die Gegenwart von Alkohol wird die Inversion mittelst Salzsäure, Essigsäure, Aepfelsäure und Weinsäure verlangsamt. Saures weinsaures Kalium wirkt wie freie Säure[5]). In Wein gelöster Rohrzucker wird allmählich in Invertzucker umgewandelt. — *Invertin* zeigt schon in Mengen von 0,01 Prom. starke Wirksamkeit und entfaltet dieselbe am energischsten bei etwa 30 bis 40°; oberhalb 65° reagirt es nicht mehr; Alkohol hemmt die Inversion. *Diastase* scheint sich dem Invertin ähnlich zu verhalten, *Emulsin* hingegen viel weniger wirksam zu sein.

K. Beythien, E. Parcus und B. Tollens[6]) constatirten, dafs bei mehrtägigem Kochen von *Rohrzucker* mit Kalk oder Strontian eine Bildung von *Raffinose* nicht erfolge. Wohl aber erhielten Sie dabei etwas *Milchsäure*, eine Beobachtung, welche mit der Angabe von Schützenberger[7]), dafs beim Er-

---

[1]) Ber. 1889, 1047. — [2]) Vgl. dazu JB. f. 1887, 2465; f. 1888, 2367. — [3]) Compt. rend. 108, 1202. — [4]) Chem. Centr. 1889, II, 587; nach Mitth. pharm. Inst. Erlangen, 2. Heft, 242. — [5]) Vgl. dazu Spohr, JB. f. 1885, 1748 f. — [6]) Ann. Chem. 255, 222. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 25 (1876), 289; nur im Sitzungsprotokoll veröffentlicht, daher in den JB. nicht übergegangen.

hitzen von Rohrzuckerlösung mit Baryt auf 140° beträchtlic Mengen dieser Säure resultirten, im Einklange steht. Aus *Ra finose* wurde durch längeres Kochen mit Strontian[1]) ebenfa etwas *Milchsäure* gebildet.

Dieselben[2]) wiesen dann auch in vier Sorten von *Melas Milchsäure* nach[3]). Die Menge, in welcher diese in ersterer vo kommt, dürfte sich unter Umständen auf etwa 0,5 Proc. belauf

K. Beythien und B. Tollens[4]) arbeiteten über die *Ve bindungen der Raffinose mit Basen* (*Raffinosate*). Der angewand Zucker, in der Menge von circa 1 kg durch Horton aus Melas dargestellt, bildete weiſse, seidenglänzende, zu Warzen vereini Nadeln und zeigte den der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} . 5 H_2O$ entspreche den Wassergehalt. Die untersuchten Verbindungen sind folgen *Monobarytraffinosat*, $C_{18}H_{32}O_{16} . BaO$ (bei 100° getrocknet), ei amorphe, pulverisirbare, schwach röthlich gefärbte Masse, welc sich alsbald ausscheidet, wenn eine Lösung von 2,5 g (1 Mo Raffinose in 5 g Wasser zu einer mit möglichst viel Alkohol v mischten Lösung von 3 g (etwas mehr als 2 Mol.) krystallisirt Barythydrat in 60 g Wasser hinzugefügt wird; *Dibarytraffinos* $C_{18}H_{32}O_{16} . 2 BaO$, ähnlich wie die vorige Verbindung, doch daſs auf 1 Mol. Raffinose 3 Mol. Barythydrat kamen, übrigens nicht ganz reinem Zustande, mit etwas zu hohem Barytgeha gewonnen; *Distrontianraffinosat*[5]), als weiſser, körnig-pulveri Niederschlag der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16} . 2 SrO . H_2O$ na zwei Methoden erhalten: das eine Mal, indem 5 g Raffinose 10 g krystallisirtem Strontianhydrat und 20 ccm Wasser vier sechs Stunden lang im Salzwasserbad erhitzt wurden — andere Mal, indem eine Lösung von 5 g Raffinose in 10 ccm Was mit einer solchen von 15 g Strontianhydrat in 50 ccm Was die mit Alkohol bis zur eben noch verschwindenden Trübung mischt war, vereinigt und das Ganze dann wieder längere Z gekocht wurde; *Trikalkraffinosat*, $C_{18}H_{32}O_{16} . 3 CaO . 2 H_2O$, aus

---

[1]) Ueber das dabei entstehende Raffinosat siehe diese Seite, unten. [2]) Ann. Chem. 255, 228. — [3]) Vgl. Margueritte, JB. f. 1869, 1105. [4]) Ann. Chem. 255, 195; Ber. 1889, 1047. — [5]) Vgl. Scheibler, JB. 1885, 2148.

mit 0,4 g Calciumhydroxyd versetzten, nach mehrtägiger Einwirkung filtrirten Lösung von 3 g Raffinose in 100 ccm Wasser beim Kochen als gallertartiger, dann compacter werdender Niederschlag sich abscheidend, der indessen beim Erkalten wieder in Lösung geht; *Tribleiraffinosat*, $C_{18}H_{32}O_{16}.3PbO$ (bei 100°), durch Fällen der Raffinose mit ammoniakalischem Bleiessig oder mit Bleiessig und Alkohol erhältlich [1]); *Mononatriumraffinosat*, $C_{18}H_{31}O_{16}Na$, beim Vermischen einer Lösung von 5 g Raffinose in 10 ccm Wasser mit einer solchen von 0,2 g (1 Atom) Natrium in 10 ccm Alkohol als weifse, in Wasser leicht lösliche Masse gefällt; *Dinatriumraffinosat*, $C_{18}H_{31}O_{16}Na.NaOH$, ähnlich wie die vorige Verbindung, aber unter Anwendung von 0,6 bis 0,8 g (3 bis 4 At.) Natrium, gewonnen. In dem Monoderivat wurden 4,2; im Diderivat (im Mittel) 8,0 Proc. Natrium gefunden; das von Tollens und Rischbieth früher [2]) untersuchte Raffinosat war offenbar ein Gemisch dieser beiden Verbindungen.

Dieselben [3]) erwärmten 10 g *Raffinose*, gelöst in 90 g Wasser, mit 6 ccm Salzsäure 1,19 zehn Minuten lang auf 68° und erhielten aus der mit Silbercarbonat entsäuerten, filtrirten und auf 200 ccm gebrachten Inversionsflüssigkeit durch gelindes Erhitzen mit 20 g Phenylhydrazin und 40 g Essigsäure ein Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$, das alle Eigenschaften des *Glycosazons* im engeren Sinne zeigte [4]). Dadurch ist die Bildung von *Lävulose* bei der Inversion der Raffinose, welche schon durch die früheren, in Gemeinschaft mit Rischbieth und mit Haedicke ausgeführten Untersuchungen von Tollens sehr wahrscheinlich gemacht war [5]), von Neuem bestätigt. Galactose war in dem, wie beschrieben, gewonnenen Inversionsproduct (dessen Drehung auf 50,94 Proc. der ursprünglichen herabgegangen war) als solche nicht enthalten. Dieselbe entsteht offenbar erst in einer zweiten Phase der Hydrolyse (die sich durch weiteres Sinken des Drehungsvermögens kund thut) aus einer in der ersten Phase gebildeten Spaltungs-

---

[1]) Vgl. v. Lippmann, JB. f. 1885, 2147. — [2]) Daselbst, S. 1752; siehe auch JB. f. 1886, 1779, 2128. — [3]) Ann. Chem. 255, 214. — [4]) Vgl. folgendes Referat. — [5]) Siehe JB. f. 1887, 2261.

Biose, welche, wie der Milchzucker, aus Galactose und Dextrose[1]) aufgebaut ist[2]).

Dieselben[3]) bemerkten im Anschlufs hieran, dafs der *Schmelzpunkt des Lävulosazons* (*Dextrosazons*) von der Schnelligkeit des Erhitzens in gleichem Mafse abhängt, wie das nach Fischer (und Hirschberger)[4]) bei manchen anderen Hydrazinverbindungen der Fall ist. Sie fanden ihn, als das Thermometer im Mittel für eine Minute nur um $1^{1}/_{2}{}^{0}$ stieg, bei 185⁰; als dagegen die Temperatur in derselben Zeit um je 14⁰ anwuchs, bei 208⁰. Derartige Erscheinungen sind übrigens bekanntlich auch sonst mehrfach wahrgenommen. — Die Verfasser beobachteten ferner, dafs beim Eindampfen einer Lösung der üblichen Phenylhydrazin-Mischung sich das symmetrische *Monoacetylphenylhydrazin* (Schmelzpunkt 128,5⁰) abschied. — In einer Fufsnote macht Tollens noch darauf aufmerksam, dafs das *essigsaure Phenylhydrazin* eine heftig reizende, blasenziehende Wirkung auf die Haut auszuüben vermöge, wobei allerdings individuelle Disposition eine Rolle spiele.

Auch C. Scheibler und H. Mittelmeier[5]) untersuchten in Fortsetzung der bezüglichen Arbeiten des Erstgenannten[6]) die *Inversionsproducte der „Melitriose“*. Als Sie 20 g von dieser mit 12 ccm Schwefelsäure 1,06 zu 200 ccm lösten und eine Stunde auf 80⁰ erhitzten, hierauf die mit Baryumcarbonat gesättigte und filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmten, gewannen Sie aufser dem bei 204⁰ schmelzenden *Phenylglycosazon* $C_{18}H_{22}N_4O_4$, noch ein in heifsem Wasser lösliches, nur undeutlich krystallinisches *Osazon* von gelber, nach dem Trocknen bräunlicher Farbe und dem Schmelzpunkt 176 bis 178⁰. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$, war also mit dem Lactosazon[7]) (Schmelzpunkt 200⁰) isomer; es leitet sich offenbar von der bei der stattgehabten *„partiellen Inversion“* gebildeten

---

[1]) Vgl. Gans und Tollens, JB. f. 1888, 2309. — [2]) Vgl. Scheibler und Mittelmeier, diese Seite, unten. — [3]) Ann. Chem. 255, 217. — [4]) JB. f. 1887, 2241; f. 1888, 1364, 2320. Vgl. auch Herzig, JB. f. 1887, 1285. — [5]) Ber. 1889, 1678. — [6]) Siehe JB. f. 1886, 1779 f. — [7]) Fischer, JB. f. 1887, 2241.

Diglycose, der „*Melibiose*“ ($C_{12}H_{22}O_{11}$), ab und wird daher als *Melibiosazon* bezeichnet. Die Melibiose selbst scheint aus dem, wie oben angegeben, bereiteten Inversionsproducte, nachdem dasselbe zum Syrup eingeengt ist, durch acht- bis zehnmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol — wobei die gleichzeitig entstandene *Lävulose* in Lösung geht — ziemlich rein erhalten werden zu können; doch gelang es noch nicht, sie zur Krystallisation zu bringen. — Wenn man 1 g Melitriose mit $1^1/_2$ ccm Schwefelsäure 1,06 zu 10 ccm löst und das Gemisch $6^1/_2$ Stunden im Wasserbade kocht, erhält man aus der von Schwefelsäure befreiten Inversionsflüssigkeit beim Behandeln mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Melibiosazon mehr. Das in diesem Falle gebildete Osazon-Product ist vielmehr in heifsem Wasser nur spurenweise löslich und besteht wahrscheinlich aus 2 Thln. *Glycosazon* und 1 Thl. *Galactosazon*; es schmilzt, wie ein so zusammengesetztes Gemenge, bei 200 bis 201°[1]). Demnach hat nunmehr „*totale Inversion*“ der Melitriose stattgefunden.

Dieselben[2]) zeigten in einer weiteren Abhandlung über *Melitriose*, dafs man auch durch Invertin sowohl die totale wie auch die partielle Inversion dieser Zuckerart hervorrufen kann, je nachdem man das Ferment entweder in concentrirter Lösung bei 40° während 36 Stunden oder in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur 2 Stunden lang einwirken läfst. In letzterem Falle wird wieder *Melibiose* gebildet. Diese ist nicht direct gährungsfähig und bleibt daher beim Zusammenbringen der Melitriose mit gewöhnlicher Hefe zurück[3]); sie ist unzweifelhaft identisch mit dem *Eucalyn* von Berthelot[4]), dessen Behauptung, dafs Melitose aus Eucalyn und Raffinose bestehe, jedoch irrthümlich und inzwischen auch stillschweigend zurückgezogen ist[5]). Zur Darstellung der Melibiose ist es demgemäfs

---

[1]) Dieser *Schmelzpunkt* liegt also, wie die Verfasser hervorheben, bemerkenswerther Weise nicht tiefer als derjenige des am niedrigsten schmelzenden Componenten; er entspricht im Gegentheil ziemlich genau dem arithmetischen Mittelwerthe. — [2]) Ber. 1889, 3118. — [3]) Vgl. Loiseau, diesen JB.: Gährung und Fermente. — [4]) JB. f. 1886, 1766. — [5]) Vgl. folgendes Referat.

am einfachsten, die Melitriose mittelst käuflicher Prefshefe
Gährung zu versetzen; sobald die durch das Invertin abgespalte
Lävulose verschwunden ist — also durch essigsaures Phen
hydrazin kein in heifsem Wasser unlösliches Osazon mehr erzeu
wird — stellt die von der Hefe abfiltrirte Flüssigkeit eine zie
lich reine Lösung von Melibiose vor. — Diese Lösung reducirt d
Fehling'sche Reagens. Behandelt man sie mit Natriumamalga
bei gewöhnlicher Temperatur, wobei man zeitweise etwas ve
dünnte Schwefelsäure zur Abstumpfung des gebildeten Alkal
eintropfen läfst, so wirkt sie nach einigen Tagen nicht mehr a
die alkalische Kupfersolution ein. Sie enthält dann ein a
Melibiotit bezeichnetes Reductionsproduct, welches, jedenfalls na
der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2 = C_{12}H_{24}O_{11}$ entstanden, dur
Eindampfen der Flüssigkeit, Ausziehen des Rückstandes m
Alkohol und Verdunsten des letzteren als schwach gelb gefärbt
Syrup gewonnen wurde. Der Melibiotit ist gewissermafsen d
Gegenstück zur Lactobionsäure [1]). Beim Kochen mit verdünnt
Schwefelsäure erleidet er Hydrolyse; aus der neutralisirt
Reactionsflüssigkeit wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin G
lactosazon abgeschieden. Daraus folgt, dafs in der Melibio
ebenso wie im Milchzucker, die Aldehydgruppe der Galactose
methylalartiger Bindung mit dem Dextroserest steht. In d
Melitriose ist letzterer seinerseits wieder mit Lävulose zusamme
getreten, in derselben Weise, wie beim Rohrzucker.

Berthelot [2]) unterwarf die *Melitose* — deren Identität m
Raffinose Er jetzt anerkennt [3]) — neuen Gährungsversuchen, u
zwar unter Anwendung gewöhnlicher Backhefe. Diese bewirk
nur partielle Fermentation. Die gefundenen Mengen von Kohle
säure, Alkohol und unvergohrenem Zucker entsprachen ungefä

---

[1]) Dieser JB., S. 2053. — [2]) Compt. rend. 109, 548; Bull. soc. ch
[3] 2, 655. An letzterer Stelle beginnt die „Thatsachen zur Geschic
der Melitose" betitelte Abhandlung mit dem höchst auffallenden Sat
„Ich habe 1886 einen neuen, krystallisirten Zucker entdeckt, welchen
als Melitose bezeichnet habe." — Hat der Autor die „Geschichte der M
tose" so sehr aus dem Gedächtnifs verloren? Oder sind hier etwa a
Druckfehler im Spiele? — [3]) Vgl. voriges Referat.

der Gleichung $C_{18}H_{32}O_{16} + 1$ (resp. 2) $H_2O = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O + C_{12}H_{22}O_{11}$ (resp. $2\,C_6H_{12}O_6$). Das Reductionsvermögen des zurückgebliebenen Zuckers war ein solches, wie es entweder einem Producte von der Art des Milchzuckers oder einem Gemenge einer reducirenden und einer nicht reducirenden Glycose zukommen würde. Von diesen beiden Annahmen ist nach den vorstehend besprochenen Untersuchungen die erstere die richtige. — Derselbe erhielt die Melitose aus starkem Alkohol in harten, körnigen, oft sehr feinen Krystallen, mit dem gewöhnlichen Wassergehalt von 5 Mol. H_2O; aus verdünntem Alkohol dagegen in Blättern mit 6 Mol. H_2O.

A. Alechin[1]) kam bei der Weiterführung Seiner Untersuchung über die *Melezitose*[2]) zu dem Resultat, dafs diese ebenfalls nach $C_{18}H_{32}O_{16}$ zusammengesetzt sei. Wie schon erwähnt, gewann Er dieselbe aus *turkestanischer Manna*, dem nämlichen, von *Alhagi Maurorum* stammenden Material, in welchem schon Villiers[3]) diese zuerst von Bonastre[4]), dann von Berthelot[5]) in der Lärchen-Manna aufgefundene Zuckerart nachgewiesen hatte. Zur Darstellung der Melezitose wurde die Manna mit 4 Thln. lauwarmem Wasser ausgezogen, die Lösung auf die Hälfte eingedampft und die im Laufe von drei bis vier Tagen abgeschiedene Substanz mehrmals aus circa 50procentigem Alkohol und aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen Prismen bildeten anscheinend die rhombische Combination $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$; sie verloren bei 110° 5,25 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}.2\,H_2O$; an der Luft verwitterten sie. Wasserfrei wurde die Melezitose aus starkem Alkohol oder auch bei der Krystallisation aus concentrirten wässerigen Lösungen in der Hitze gewonnen; sie bildete dann ein zartes Krystallpulver oder Blättchen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°

[1]) Ann. chim. phys. [6] 18, 532; Ber. (Ausz.) 1889, 759 (nach J. russ. phys.-chem. Ges. 1889 (21?) [I], 407. — [2]) JB. f. 1886, 1224 (wo statt „Tarandjabinę" zu lesen ist: „Tarandjabin"). — [3]) JB. f. 1877, 903 f.; auch Markownikoff, J. russ. phys.-chem. Ges. 16 (1884), 300. — [4]) J. pharm. [2] 19 (1833), 443; in Berzelius' JB. nicht übergegangen. — [5]) JB. f. 1858, 488.

und vom spec. Gewicht 1,54. Vielleicht tritt sie noch in einer dritten Form mit 1 Mol. H_2O (auf $C_{18}H_{32}O_{16}$ bezogen) auf. Die gesättigte wässerige Lösung enthielt bei 17,5° 26,8; bei 100 75,6 Proc. (wasserfreien) Zucker. $[\alpha]_D$ ergab sich zu $+88^0 + 0,07p$ Die Melezitose war nicht direct gährungsfähig. Eine Elementaranalyse ist nicht mitgetheilt, wohl aber die Molekulargewichtsbestimmung nach **Raoult**: diese entsprach der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ In Uebereinstimmung damit zeigte auch das früher erwähnte, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene Acetylderivat, in Benzol gelöst, eine Gefrierpunktsdepression, wie sie die Formel $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$ verlangt; diese *„Hendekaacetylmelezitose"* krystallisirte aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther in (anscheinend?) monoklinen Prismen (∞P, $\infty P \infty$, $0 P$), vom Schmelzpunkt 117° und von bitterem Geschmack; in Benzol gelöst, zeigte sie $[\alpha]_D = + 110,44^0$ ($c = 0,6243$). Das *Phenylhydrazinderivat* der Melezitose trat in gelben Nadeln auf und schmolz gegen 172°. — Die Inversion der Melezitose verläuft in zwei, polarimetrisch erkennbaren Phasen. Beim Erhitzen mit 1procentiger Schwefelsäure ging $[\alpha]_D$ zunächst rasch auf 63,8 dann nur langsam weiter bis auf 50° zurück. Bei der Einwirkung circa 20procentiger Salzsäure in der Kälte nahm $[\alpha]_D$ nur bis zu 62,6° ab; als dann aber kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, sank es weiter bis 50,2°. Der Endwerth ist also angenähert derjenige für *Dextrose*. In der That war nach totaler Inversion nur diese nachzuweisen. Nach der partiellen Inversion dagegen war neben Dextrose noch ein zweiter Zucker vorhanden welcher von jener durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol getrennt werden konnte. Derselbe stellte eine weifse, nicht deutlich krystallinische, sehr hygroskopische Masse von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ vor, die bei 65 bis 70° schmolz; sein spec. Rotation $[\alpha]_D$ war in 30- resp. 35procentiger Lösung $= + 68$ resp. 65°, sein Reductionsvermögen = 45 Proc. von demjenigen der Dextrose. Seiner Herkunft nach wird er als *Turanose* bezeichnet. Da er beim Erhitzen mit Säure in Dextrose umgewandelt wird, steht er jedenfalls der Maltose sehr nah (ähnlich wie die Melibiose dem Milchzucker). Auffallender Weis

war die bei der Turanose in wässeriger Lösung beobachtete Gefrierpunktserniedrigung fast doppelt so grofs, als sie theoretisch sein sollte. Die *Natriumverbindung*, aus der alkoholischen Lösung der Turanose durch Natriumalkoholat als hellgelber Niederschlag gefällt, gab auf $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ stimmende Zahlen. Die Turanose lieferte ein *Phenylhydrazinderivat*, das aber nicht weiter beschrieben ist. Sie vergährte nur schwierig und unvollständig.

C. Wurster[1]) berichtete über das *Verhalten von Kohlenhydraten gegen Wasserstoffsuperoxyd*[2]). *Rohrzucker* wurde durch dieses zunächst in Invertzucker übergeführt, letzterer dann unter Kohlensäureentwickelung oxydirt. *Stärke* und *Cellulose* zeigten sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoffsuperoxyd kaum angreifbar; beim Kochen damit, in saurer oder alkalischer Lösung, entstanden Dextrin und Traubenzucker[3]).

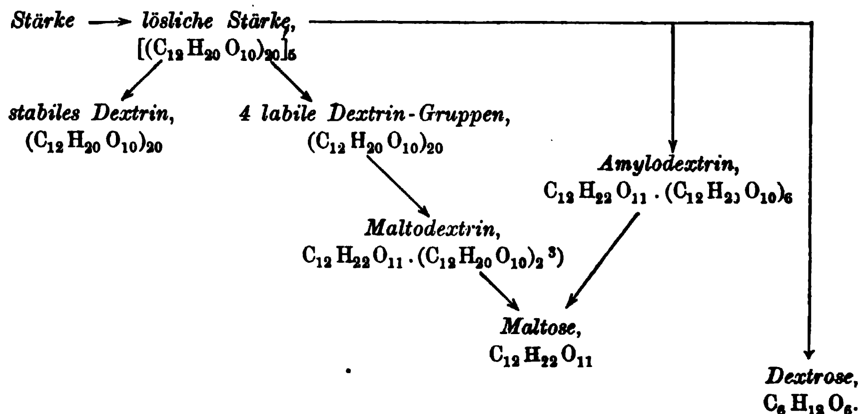
C. J. Lintner jun.[4]) untersuchte einige *Stärkesorten* in Bezug auf die Modalitäten der *Kleisterbildung*.

H. T. Brown und G. H. Morris[5]) publicirten eine Abhandlung über das *Amylodextrin* von Nägeli[6]). Dieses ist, entgegen der Ansicht von A. Meyer[7]), nicht identisch mit der sogenannten *löslichen Stärke*. Es entsteht, unter vorheriger Bildung der letzteren, und neben *Dextrose*, bei lang dauernder Einwirkung von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf Stärke bei gewöhnlicher Temperatur. Die Stärkekörner behalten während der ersten Phase dieses Processes, also der Umwandlung in lösliche Stärke, ihre ursprüngliche Structur; mit dem weiteren Uebergang in Amylodextrin, der zu seiner Vollendung mehrere Monate erfordert, ist dagegen ein gänzlicher Zerfall derselben verknüpft. Das gebildete Amylodextrin färbt sich mit Jod gelblich-roth; in

---

1) Ber. (Ausz.) 1889, 145; nach Centr. f. Physiol. 1, 33. — 2) Vgl. dazu JB. f. 1886, 1916; f. 1887, 629, 2278. — 3) Der Verfasser studirte ferner die *Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf organische Säuren*. Oxalsäure wurde in der Kälte langsam, in gelinder Wärme rasch zu Kohlensäure oxydirt. Auch Ameisensäure und Weinsäure fielen leicht der Oxydation anheim; langsamer erfolgte dieselbe bei Essigsäure, Milchsäure und Citronensäure. — 4) Chem. Centr. 1889, I, 625 (Ausz. aus Wochenschr. f. Brauerei 6, 285). — 5) Chem. Soc., J. 55, 449; in Uebersetzung auch Monit. scientif. [4] 3, 1284. — 6) JB. f. 1874, 878. — 7) JB. f. 1887, 2264 f.

heifsem Wasser ist es löslich und wird aus dieser Lösung, welche mit Jod eine röthlich-braune Färbung erzeugt, entweder durch Zusatz von Alkohol oder durch Einstellen in eine Kältemischung in Gestalt mikroskopischer Sphärokrystalle niedergeschlagen, welche denjenigen des Inulins durchaus ähnlich sind. Gleich dem von den Verfassern früher[1]) untersuchten Maltodextrin verhält das Amylodextrin sich wie eine feste Verbindung von Maltose und Dextrin, und zwar kommen darin auf eine Maltose-Gruppe (= 15 Proc.) sechs Dextrin- (Amylin-) Gruppen (= 85 Proc.), wie es die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.(C_{12}H_{20}O_{10})_6$ ausdrückt. Dieser entsprechend zeigt es ein specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_g = 206^0$, ein Kupferreductionsvermögen = 9, das der Dextrose = 100 gesetzt; auch stimmte die Gefrierpunktserniedrigung gut auf das betreffende Molekulargewicht: 2286[2]). Das Amylodextrin diffundirt durch Pergamentpapier langsam, doch unzerlegt; mit gewöhnlicher Bierhefe (von der Obergährung) fermentirt es nicht. Durch Diastase wird es vollständig in *Maltose* übergeführt. — Seine Relationen zu den übrigen Abbauproducten der Stärke lassen sich somit durch das folgende Schema darstellen, bezüglich dessen auch die unter [2]) citirte Untersuchung von **Brown** und **Morris** zu vergleichen ist:



[1]) JB. f. 1885, 1757 f. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 136 f. — [3]) Wie sich $C_{12}H_{22}O_{11}.(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ aus $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ bilden soll, ist nicht ganz klar.

Die chemischen Verhältnisse der „*Stärkecellulose*“ bedürfen zu ihrer Aufklärung noch weiterer Forschungen.

A. G. Ekstrand und R. Mauzelius [1]) untersuchten, nach der Gefrierpunktsmethode [2]), die *Molekulargröfse einiger dem Inulin verwandter Kohlenhydrate.* Die Resultate dieser Arbeit, welche sich an die von Erstgenanntem in Gemeinschaft mit Johanson [3]) veröffentlichten Abhandlungen anschliefst, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Schmelz-tempe-ratur	$[\alpha]_D$	Molekulargewicht		
			gefunden	ber.	für Formel
Triticin aus *Triticum repens*:	160°	— 41,07°	855 bis 1032	810 972	$5C_6H_{10}O_5$ $6C_6H_{10}O_5$
Triticin aus *Dracaena rubra*:	140° [4])	— 36,61°	984 bis 1004	990	$6C_6H_{10}O_5.H_2O$
Graminin aus *Trisetum alpestre*:	220° [5])	— 44,47° [6])	1314 bis 1397	1296	$8C_6H_{10}O_5$
Irisin aus *J. Pseudacorus*:	160°	— 51,20°	2720 bis 3296	2592 2754	$16C_6H_{10}O_5$ $17C_6H_{10}O_5$
Phleïn aus *Phleum pratense*:	215°	— 47,94°	2282 bis 5734	2430	$15C_6H_{10}O_5$
Inulin aus *Dahlia variabilis*:	160°	— 35,39°	796 bis 4028	—	?

Wie ersichtlich, wurden für die Depression beim Phleïn und namentlich beim Inulin sehr schwankende Zahlen erhalten. Es hängt dies zum Theil vielleicht mit einer Spaltung des Moleküls zusammen; so zeigte in der That die Inulinlösung nach dem Aufthauen ein stark vermindertes Drehungsvermögen, was auf die Bildung von Derivaten, wie sie Hönig und Schubert [7]) be-

[1]) Chemikerzeit. 13, 1302, 1337. — [2]) Raoult, JB. f. 1885, 41; f. 1886, 56. — [3]) JB. f. 1887, 2268; f. 1888, 2324. — [4]) Nach Ekstrand und Johanson: 120° (Triticin aus Dracaena australis). — [5]) Nach Denselben: 209°. — [6]) Nach Denselben: —38,89°. — [7]) JB. f. 1888, 2323.

schrieben haben, hindeuten würde. Brown und Morris[1]) habe übrigens für das Inulin ein Molekulargewicht von 1980, en sprechend der Formel $12 C_6 H_{10} O_5 . 2 H_2 O$, gefunden. — Die Lö lichkeit schien im Allgemeinen mit der Vereinfachung des Mol küls zuzunehmen; die Triticine waren sogar zerfliefslich. D Aschegehalt der untersuchten Proben betrug meistens etwa 1 Pro

C. F. Cross und E. J. Bevan[2]) gewannen *Pentacetylcellulos* indem Sie gereinigte *Baumwolle* in kochendes Essigsäureanhydri das mit etwas Chlorzink versetzt war, eintrugen, die Flüssigke zwei bis drei Tage im Sieden erhielten, hierauf filtrirten und m Wasser ausfällten. Zur Reinigung wurde der flockige Niede schlag in Eisessig gelöst und dann durch Wasserzusatz wied abgeschieden; auch zeigte es sich zweckmäfsig, ihn einer succe siven Behandlung mit Kaliumpermanganat und schwefliger Säu zu unterwerfen. Bei der Elementaranalyse und der Verseifun gab er auf $C_6 H_5 (C_2 H_3 O)_5 O_5$ stimmende Zahlen[3]).

H. J. Wheeler und B. Tollens[4]) stellten, in Verbindun mit Ihrer S. 2052 f. besprochenen Arbeit über Xylose, auch Unte suchungen über das *Holzgummi*[5]) an. Aufser aus *Buchenho* gewannen Sie solches, allerdings in geringerer Menge, aus *Jute* und aus „*Tannen*"-*Holz*. Das aus letzterem dargestellte Gumm lieferte bei der Hydrolyse thatsächlich *Xylose*. Was das Jut gummi angeht, so wurde der betreffende Versuch hier nicht m der isolirten Substanz ausgeführt, vielmehr die Faser direct m verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei dann ebenfalls Xylo resultirte. Die Zusammensetzung des Holzgummis entsprach u gefähr der Formel $C_6 H_{10} O_5$[7]). Die Lösung in etwa $2^1/_2$ procer tiger Natronlauge zeigte $[\alpha]_D = - 69{,}62^0$. Beim Erwärmen m Phloroglucin und Salzsäure gab das Holzgummi, ähnlich wie d Verfasser es bei der Xylose beschrieben haben, eine kirschrotl

[1]) Siehe S. 2064, Note [2]). — [2]) Chem. News 60, 163. — [3]) Vgl. hier Franchimont, JB. f. 1879, 598; f. 1881, 985. — [4]) Ann. Chem. 25 320; siehe auch Ber. 1889, 1046. — [5]) Siehe Citate im JB. f. 1888, 23 — [6]) Vgl. über diese Cross und Bevan, diesen JB.: Pflanzenchemie. [7]) Dieselbe ist indessen wegen der Beziehung zur Xylose kaum wah scheinlich. [C. L.]

Lösung. Das sogenannte *Lignin* färbt sich mit diesem Reagens schon in der Kälte roth, ohne jedoch dabei gelöst zu werden. — Im Anschlufs an Vorstehendes theilte Tollens noch mit, dafs Er in Gemeinschaft mit F. E. Weld die *Bestandtheile des Holzes* zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht und dabei (durch Hydrolyse?) *Mannose* in gröfserer, *Galactose* in geringerer Menge gewonnen habe.

b) Glycoside.

J. Herzig[1]) behandelte in einer neuen (fünften) Arbeit über *Quercetin und dessen Derivate*[2]) *„Rhamnin und Xanthorhamnin"*. Mit ersterem Namen bezeichnet Er ein besonderes Glycosid, welches, vielleicht bereits von Liebermann und Hörmann[3]) beobachtet, aus einigen Arten von *Kreuzbeeren* erhalten wurde und sich von dem eigentlichen „Xanthorhamnin" schon äufserlich durch mangelnde Krystallisationsfähigkeit, sowie durch sehr geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol unterschied. Bei der Spaltung lieferte es nicht, wie jenes, Rhamnetin, sondern eine Doppelverbindung des letzteren mit Quercetin, zu gleichen Molekülen: *Quercetin-Rhamnetin.* Eine solche Verbindung mufs, da das Rhamnetin Dimethylquercetin ist, die gleiche Zusammensetzung wie Monomethylquercetin zeigen. In der That hätte man sie zunächst für letzteres halten können; sie gab nämlich ein ganz einheitlich erscheinendes, constant bei 169 bis 171° (uncorr.) schmelzendes *Acetylderivat*, von einer Zusammensetzung, wie sie sich für ein (Ennea-)Acetylmonomethylquercetin berechnet; ebenso ein durchaus einheitliches *Aethylderivat*, welches bei 100 bis 102° schmolz, d. i. niedriger als (Octo-)Aethylquercetin sowohl wie auch (Hexa-)Aethylrhamnetin, und welches seinerseits weiter ein constant bei 140 bis 142°, d. i. ebenfalls niedriger als die Acetylderivate der eben genannten Körper, schmelzendes *Acetylderivat* lieferte. Dafs die Verbindung dennoch als ein Addi-

---

1) Monatsh. Chem. 10, 561; Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 538. — 2) JB. f. 1888, 2331 ff. — 3) JB. f. 1878, 926.

tionsproduct von Rhamnetin und Quercetin aufgefafst werden mufs, ergab sich daraus, dafs sie, aus dem ersterwähnten Acetylderivat regenerirt, durch Behandeln mit Alkohol in schwer lösliches Rhamnetin und leicht lösliches Quercetin zerlegt werden konnte. [Mit letzterem identisch war vielleicht das β-Rhamnetin von Schützenberger [1]).] Auch liefsen sich sowohl jenes Acetylderivat, wie auch das Acetyläthylderivat aus den Componenten: Acetyl-, resp. Acetyläthylquercetin und -rhamnetin, synthetisch herstellen; allerdings schienen die solchergestalt gewonnenen Doppelverbindungen lockerer in sich verknüpft zu sein, da sie nach wiederholtem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt etwas erhöhten [2]). — Bei der Methylirung des *Quercetin-Rhamnetins* wurde übrigens ein mit dem früher dargestellten Octomethylquercetin (oder Hexamethylrhamnetin) ganz identischer Körper erhalten. — Der Verfasser bemerkt schliefslich noch, dafs Rhamnin sowohl wie Xanthorhamnin nur in dem Fruchtfleische der Kreuzbeeren sich vorfinden.

Eiweifskörper.

Ph. Limbourg [3]) hat Untersuchungen über *Lösung* und *Fällung* von *Eiweifskörpern* durch *Salze* angestellt. *Fibrin* quillt und löst sich allmählich in Lösungen von Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Ammoniumnitrat, Jodkalium, Bromkalium und Jodnatrium, ebenso in Lösungen von Harnstoff, Rohrzucker, Milchzucker. Die Lösung enthält Pepton, Propepton und zwei Globuline, aber kein Albumin. Auch Caseïn wird von Kaliumnitratlösung gelöst, wobei, wie es scheint, im Verlauf einiger Tage weitgehende Veränderungen eintreten. Für die Lösung des Fibrins in Salzlösungen

---

1) JB. f. 1868, 774 ff. — 2) Dies erinnert an ähnliche Beobachtungen von Haedicke und Tollens am „Mannit-Dulcit", JB. f. 1887, 2261 f. [*C. L.*]. — 3) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 450.

wird folgende Erklärung gegeben: Das Fibrin ist wohl kein einheitlicher Körper, wahrscheinlich ist in ihm ein (in der Lösung gefundenes, bei 55° gerinnendes) Globulin enthalten, das durch Salzlösung gelöst wird. Dafs die Lösung des Fibrins durch verschiedenartige Substanzen herbeigeführt wird, spricht für einen rein physikalischen Vorgang; Propepton und Pepton wären bedeutungslose Zersetzungsproducte der überhaupt leicht veränderlichen Eiweifsstoffe. Limbourg theilte auch einige Beobachtungen mit über den Einflufs der Salze auf die *Coagulationstemperatur* der Eiweifskörper und ihr Vermögen, letztere auszufällen. Die Coagulationstemperatur der Albumine wie der Globuline ändert sich wesentlich mit der Menge und der Art des gelösten Salzes; dieses Verhalten kann leicht zu Irrthümern Anlafs geben, und es dürften manche Differenzen in den Angaben über Coagulationstemperatur eines Eiweifskörpers darauf zurückzuführen sein.

C. F. W. Krukenberg[1]) hat weitere[2]) Mittheilungen über den *chemischen Bau* der *Eiweifskörper* veröffentlicht. Er betont darin besonders, dafs die verschiedenen Spaltungsproducte der Eiweifskörper in deren Molekül nicht vorgebildet enthalten sind, sondern erst aus bestimmten, noch unbekannten Atomgruppen entstehen. So seien die Hyalogene oder *Hyaline* keine wahren Glycoside, obwohl aus ihnen Zucker abgespalten werden kann, sie liefern nämlich nicht durch eine glatte Spaltung Zucker, sondern zuerst andere Producte, aus denen dann Zucker abgespalten wird.

C. Wurster[3]) theilte Folgendes über *Eiweifs-* und *Tyrosinreactionen* mit: Gereinigte Eiweifskörper zeigen die Farbreactionen mit Säuren nur, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt waren. Die durch Salzsäure bewirkte blauviolette Reaction tritt auch bei gereinigten Albuminstoffen rasch ein, wenn 0,1 bis 0,2 des Volumens an Schwefelsäure zugefügt wird. Die Reaction nach Adamkiewicz[4]) wird durch Zusatz einiger Körnchen Kochsalz befördert. Städler's *Erythrosin*[5]) wird erhalten, wenn man zu kochender, wässeriger Tyrosinlösung einprocentige Essigsäure

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 520. — [2]) JB. f. 1887, 2277. — [3]) Ber. 1888, 29. — [4]) JB. f. 1875, 1001. — [5]) JB. f. 1860, 577.

und tropfenweise Natriumnitritlösung zusetzt, bis die Färbung nicht mehr zunimmt. Der rothe Farbstoff löst sich in Amylalkohol und giebt eine gelbe Ammoniakverbindung, welche durch Säuren geröthet wird. Der gröfste Theil des Tyrosins wird in eine farblose, leicht lösliche Säure verwandelt, die goldgelbe Alkalisalze bildet. Wässerige Tyrosinlösung liefert beim Erwärmen mit Chinon einen rubinrothen, in Amylalkohol, sowie in Aether unlöslichen *Farbstoff*. Die freien Oxybenzoësäuren geben diese Reaction nicht, in Gegenwart von kohlensaurem Natrium liefert Salicylsäure eine gelbrothe Färbung. Eine Lösung des Tyrosins in Eisessig giebt mit Chinon die rothe Färbung, eine Lösung in verdünnter Essigsäure zeigt dieselbe erst auf Zusatz von kohlensaurem Natrium.

M. Nencki[1]) hat Untersuchungen über die durch anaërobe Spaltpilze bewirkte *Eiweifszersetzung* ausgeführt. Es wurde Serumeiweifs durch drei anaërobiotische Bacillenarten zersetzt, nämlich durch Bacillus liquefaciens magnus, Bacillus spinosus und Rauschbrandbacillen. Folgende Spaltungsproducte wurden erhalten: Flüchtige Fettsäuren, *Phenylpropionsäure*, *p-Oxyphenylessigsäure*, *Scatolessigsäure*, *p-Oxyphenylpropionsäure*.

Von gasförmigen Zersetzungsproducten des *Eiweifses* beobachteten M. Nencki und N. Sieber[2]): Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und *Methylmercaptan*.

R. Kerry[3]) hat die *Zersetzung des Eiweifses* durch die *Bacillen* des *malignen Oedems* studirt; es wurden folgende Zersetzungsproducte nachgewiesen: Flüchtige Fettsäuren, *Scatolessigsäure*, *Hydroparacumarsäure*, Leucin, ein öliger Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_4$, der bei der Oxydation viel Valeriansäure liefert, endlich von gasförmigen Producten Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Wasserstoff und Grubengas; die geringe Menge des Stickstoffes, welche in dem Gasgemische gefunden wurde, kann einem Versuchsfehler entsprechen.

S. Gabriel[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über die *Wirkung*

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 506. — [2]) Daselbst, S. 526. — [3]) Daselbst, S. 864. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 988. — [5]) JB. f. 1888, 2338.

heifsen Wassers auf Eiweifskörper fortgesetzt. Untersucht wurden *Albumin*, *Fibrin*, *Caseïn*, *Conglutin* und Weizen*kleber*. Wird ein und derselbe Eiweifskörper unter den gleichen Bedingungen der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt, so liefert er stets dieselbe Menge von Zersetzungsproducten. Albumin, Fibrin und Caseïn stimmen in ihrem Verhalten nahe überein, Albumin ist etwas leichter peptonisirbar als Fibrin, und dieses leichter als Caseïn. Conglutin ist sowohl, was Peptonisirung als Amidbildung betrifft, leichter zersetzbar; es scheint, dafs sein Ueberschufs an Stickstoff in einer dem Angriff von Agentien besonders zugänglichen Form darin enthalten ist. Der Kleber steht in Bezug auf Peptonisirbarkeit in der Mitte zwischen Albumin, Fibrin, Caseïn einerseits und Conglutin andererseits. Das Kleberpepton ist sehr beständig; nur nach sechsstündigem Erhitzen auf 152° treten Amidokörper auf, deren Menge jedoch hinter der bei den übrigen Eiweifskörpern erzeugten weit zurückbleibt.

R. Neumeister[1]) hat die *Wirkung gespannter Wasserdämpfe auf Proteïne* studirt. Es entstehen dabei eigenthümliche Substanzen, welche als *Atmidalbumin* und *Atmidalbumose* bezeichnet werden; dieselben entstehen auch durch Einwirkung von 0,5 proc. Sodalösung. Atmidalbumin aus Fibrin ist in neutralen Flüssigkeiten auch bei Abwesenheit von Salzen löslich, die wässerige Lösung ändert sich nicht beim Kochen; Salpetersäure erzeugt in ihr einen Niederschlag, der beim Erhitzen verschwindet, sodann beim Erkalten wieder erscheint; bei weiterem Säurezusatz löst sich der Niederschlag nicht mehr beim Kochen, bei grofsem Säureüberschufs ist die Flüssigkeit auch in der Kälte klar. Kochsalz fällt nur saure Lösungen, Ammonsulfat fällt sämmtliche vollständig. Atmidalbumose aus Fibrin ist in Wasser noch leichter löslich als Atmidalbumin. Die Lösung wird bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure durch Kochsalz, sowie Ammoniumsulfat gefällt. Pepsin und Trypsin peptonisiren die beiden neuen Eiweifskörper nur spurenweise, dagegen wandelt kochende, dreiprocentige Schwefelsäure dieselben vollständig in Deuteroalbumosen resp. Peptone um.

---

[1]) Chem Centr. 1889 b, 188.

Die Atmidkörper entstehen aus dem Fibrin wahrscheinlich durc Hydratation ohne Spaltung.

A. Krüger [1]) hat den *locker* und *fest gebundenen Schwef der Eiweifskörper* bestimmt, indem Er die letzteren mit alkal scher Bleilösung behandelte, und die bei dieser Reaction en stehenden neuen Eiweifskörper, welche nur noch *eine* Modificatio des Schwefels enthalten, untersucht. Er fand für

	Gesammtschwefel	locker geb. Schwefel
Hühnereiweifs	1,66	0,44
Fibrin	1,20	0,38

und schliefst daraus, dafs im Hühnereiweifs auf je drei fest g bundene Schwefelatome ein locker gebundenes komme, im Fibr auf zwei fest gebundene ein locker gebundenes und dafs folgli das *Hühnereiweifs* vier, das *Fibrin* drei Atome Schwefel (oder e Vielfaches davon) im Molekül enthalte. Nicht alle echten Eiwei körper zeigen bei der Behandlung mit alkalischer Bleilösu Schwärzung; es scheint, dafs schwefelarme Eiweifskörper kein locker gebundenen Schwefel enthalten. Die bei der Einwirku von alkalischer Bleilösung auf Hühnereiweifs und Fibrin e stehenden Substanzen zeigen in ihren Reactionen grofse Aehnlic keit mit den Albumosen resp. Antipeptonen, doch bestehen au einige Unterschiede. Zum Schlusse werden noch Betrachtung über die Bindungsweise des Schwefels in den Eiweifskörpe angestellt.

H. Schrötter [2]) hat durch Einwirkung von Benzoylchlo auf *Albumosen*, welche in Natronlauge gelöst waren, einige *Benz säureäther der Albumosen* erhalten, welche schwefelfrei sind.

C. E. Helbig [3]) hat das im Handel vorkommende pulv förmige *Tata-Eiweifs* [4]) untersucht; es enthält in 100 Theil 9,9 Wasser, 8,3 Asche, 0,3 Fett, 78,8 Eiweifs und 8,7 stickst freie Extractivstoffe. Die Asche ist reich an Kalium u Phosphorsäure.

Corin und Berard [5]) haben gefunden, dafs das *Weifse*

---

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 244. — [2]) Ber. 1889, 1950. — [3]) Ch Centr. 1889a, 221. — [4]) JB. f. 1888, 2777. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 4 Ber. 1889, 68.

Eies fünf verschiedene Eiweifskörper enthält, zwei durch Magnesiumsulfat fällbare *Globuline* und drei wahre *Albumine.*

F. Hofmeister[1]) hat *krystallisirtes Eieralbumin* in Form von Nadeln und Täfelchen erhalten, indem Er von Globulin befreite Eiereiweifslösung mit Ammoniumsulfat versetzte und an der Luft langsam verdunsten liefs, die zuerst sich ausscheidenden kugeligen Gebilde in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung löste, abermals durch Verdampfen zur Krystallisation brachte und dieses Verfahren wiederholte. Ob diese Krystalle reines Eiweifs, oder eine Verbindung desselben mit Ammoniumsulfat sind, läfst Hofmeister noch unentschieden. Das beschriebene Verfahren leistet auch bei der Gewinnung anderer Eiweifskörper und dem Eiweifs verwandter Körper im krystallisirten Zustande gute Dienste. — Hofmeister bespricht noch die Schwierigkeiten, welche sich der Krystallisation *colloïder* Substanzen entgegensetzen und Mittel zu deren Beseitigung, endlich die Bedeutung der Eigenschaft colloïder Körper, durch scheinbar unbedeutende Anlässe in unlösliche oder quellbare Substanzen überzugehen.

E. Harnack[2]) hat die Darstellung und die Eigenschaften *aschefreien Albumins* beschrieben. Zerschnittenes Eiweifs wird mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure versetzt und filtrirt, das Filtrat neutralisirt, dann neuerdings filtrirt, das jetzt erhaltene Filtrat mit Kupfersulfat gefällt, der Niederschlag sorgfältigst gewaschen; dieser wird in Wasser vertheilt, mit Natronlauge gelöst, dann durch Essigsäure sofort gefällt; diese Procedur wird wiederholt, danach der sorgfältig gewaschene Niederschlag in einer reichlichen Menge Natronlauge gelöst und 24 Stunden ruhig stehen gelassen, wobei Zerlegung eintritt. Fällt man dann durch Neutralisiren mit Salzsäure, so bleibt das Kupfer gelöst und es entsteht ein farbloser, flockiger Niederschlag von Eiweifs, der im Ueberschufs der Säure nicht mehr löslich ist. Beim Waschen quillt dieser Niederschlag auf und geht allmählich in Lösung. Ist das Waschen genügend lange fortgesetzt, so wird in einer Platinschale bei 100° getrocknet, worauf man eine leimartige, durchsichtige,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 165. — [2]) Ber. 1889, 3046.

spröde, fast aschefreie Substanz erhält, von der Harnack ausdrücklich bemerkt, dafs sie nicht etwa ein verändertes Eiweifs, sondern reines, unverbundenes Eiweifs sei, welches folgende Eigenschaften zeigt: 1) Es ist durch Siedehitze nicht coagulirbar und scheint überhaupt für sich der sogenannten geronnenen Modification nicht fähig zu sein. 2) Es wird durch Alkohol, Aether, Phenol und Tannin nicht gefällt. 3) Es bildet mit reinem, kaltem Wasser eine Quellung, die allmählich, namentlich beim Erhitzen bis zum Sieden, den Charakter einer Lösung annimmt. Aus dieser wird das Albumin gefällt durch Neutralsalzlösungen (wieder löslich bei sehr starker Verdünnung) und durch Säuren (unlöslich im Ueberschufs), nicht durch Alkalien. Wird der durch Neutralsalzlösung erzeugte Niederschlag zusammen mit der Lösung gekocht, so wird er mehr und mehr in die unlösliche Eiweifsmodification übergeführt. 4) Das durch Eindampfen seiner Lösung bei 100° eingetrocknete Eiweifs hat seine Eigenschaften nicht verändert, quillt immer wieder in Wasser, löst sich beim Sieden u. s. w. Aus dem Verhalten der reinen Eiweifslösungen zu Neutralsalz bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedehitze zieht Harnack den Schlufs, dafs es sich bei der Coagulation der salzhaltigen Lösung um eine Verbindung von Eiweifs mit dem Salze handelt.

R. H. Chittenden und Wyckoff-Cumins[1]) haben aus Ochsen-, Kalb- und Schaf*fleisch* mittelst Salmiaklösung ***Myosin*** extrahirt und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt; die Analyse des so dargestellten Präparates ergab: C 52,82, H 7,11, N 16,77, S 1,27 Proc. Beim Dialysiren des in Salzlösung gelösten Myosins schied sich dieses als Coagulum ab, das sich allmählich zusammenzog. Die Coagulation des Körpers beim Erwärmen schwankt mit der Natur des Lösungsmittels, Lösungen in fünfprocentiger Salmiaklösung trübten sich bei 40 bis 45°, solche in fünfprocentiger Kochsalzlösung bei 51 bis 57°, ein flockiger Niederschlag entstand bei 44 bis 48° resp. 57 bis 62°. Die vom Niederschlag getrennten Filtrate zeigten selbst bei 57° keine weitere Coagulation. Myosin aus dem Fleische vom Kaninchen und vom Heilbutt zeigte niederere Coagulationstemperatur.

[1]) Chem. Centr. 1889b, 594.

W. Kühne und R. H. Chittenden[1]) haben im Anschlusse an Ihre[2]) früheren Untersuchungen das *Myosin* und dessen Verdauungsproducte studirt. Das aus Ochsenfleisch dargestellte Myosin erwies sich bei der Einwirkung von Pepsin und Salzsäure sehr schwer verdaulich; von den Verdauungsproducten wurden nur *Protomyosinose* und *Deuteromyosinose* näher untersucht. Die Protomyosinose stimmt im Allgemeinen in ihrem Verhalten mit der Protalbumose überein, die Deuteromyosinose mit der Deuteroalbumose. Elementarzusammensetzung und Verhalten gegen Fällungs- und Lösungsmittel wurden ermittelt.

E. Drechsel[3]) hat bei der Spaltung des *Caseïns* durch Kochen mit Salzsäure zwei neue *Spaltungsproducte* erhalten, welche nach der Abscheidung der Amidosäuren aus den Mutterlaugen durch Phosphorwolframsäure gefällt werden. Die Platindoppelsalze derselben sind nach den Formeln $C_7H_{14}N_2O_2Cl_2 . PtCl_4 . 4H_2O$, resp. $C_8H_{16}N_2O_2Cl_2 . PtCl_4 . H_2O$ zusammengesetzt. Werden die Basen mit concentrirtem Barytwasser auf 120 bis 130° erhitzt, so wird Kohlensäure abgespalten und es scheidet sich kohlensaurer Baryt ab.

W. Johannsen[4]) hat Untersuchungen über den *Kleber* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs derselbe im Weizenmehle fertig gebildet ist und dafs die Hypothese von einem kleberbildenden Fermente überflüssig ist.

R. H. Chittenden und A. S. Hart[5]) haben durch Einwirkung verdünnter Säuren bei 100°, sowie durch Pepsinverdauung aus dem *Elastin* zwei Substanzen gewonnen, welche Sie *Protoëlastose* und *Deuteroëlastose* nennen; dieselben stehen zum Elastin in derselben Beziehung, wie Proto- und Deuteroalbumose zum Albumin. Die Protoëlastose ist identisch mit Horbaczewski's[6]) Hemiëlastin.

H. Stillmark[7]) hat das giftige Princip der *Ricinussamen*, das *Ricin*, dargestellt, welches in die Gruppe der ungeformten

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 133; Zeitschr. Biol. 25, 358. — [2]) JB. f. 1887, 2279. — [3]) J. pr. Chem. [2] 39, 425. — [4]) Biederm. Centr. 18, 318. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 163; Zeitschr. Biol. 25, 368. — [6]) JB. f. 1885, 1780. — [7]) Chem. Centr. 1889b, 978.

Fermente gehört; dasselbe verliert durch Kochen seiner Lösung seine Wirksamkeit, trockene Hitze erträgt es gut. Es wird erhalten, indem man frische Ricinussamen mit zehnprocentiger Kochsalzlösung extrahirt und das Filtrat mit Magnesiumsulfat und Natriumsulfat bei Zimmertemperatur sättigt, wobei ein Niederschlag entsteht, der in der Kälte der Dialyse unterzogen wird; beim Verdampfen der dialysirten Flüssigkeit bleibt das Ricin als weifses Pulver zurück. Es scheint, dafs in den Samen vieler Species von Ricinus giftige Eiweifskörper vorhanden sind, welche sich ähnlich verhalten, vielleicht sogar identisch sind. Stillmark weist noch auf die Gefahr hin, welche in Ländern, wo *Ricinusöl*fabriken existiren, durch die Jedermann zugänglichen Prefslinge erwächst, welche ein absolut geschmackloses, sowie heftiges Gift enthalten.

L. Liebermann [1]) hat Seine [2]) Untersuchungen über die *Nucleïne* fortgesetzt. Er zeigt, dafs man die Anwesenheit der Metaphosphorsäure auch ohne Reindarstellung der Nucleïne in ihnen nachweisen kann. Wird Hühnerei*dotter* mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit abfiltrirt, so erzeugt das Filtrat in *Eiweifs*lösung einen Niederschlag, der alle Eigenschaften eines Nucleïns besitzt. Wird eine mit verdünnter Natronlauge bereitete *Xanthin*lösung einer Hühnereiweifslösung zugemischt und dann mit Metaphosphorsäure gefällt, so entsteht ein Niederschlag, dem man mit verdünntem Ammoniak, sowie mit siedendem Wasser Xanthin entziehen kann; dieses Verhalten zeigt auch das Nucleïn der Hefe. *Guanin* wird durch Metaphosphorsäure aus seinen Lösungen in alkalischen Laugen gefällt; je nach der geringeren oder gröfseren Menge der angewendeten Metaphosphorsäure ist der Niederschlag eine Verbindung von Guanin, Natron und Metaphosphorsäure oder reinem Guanin. Xanthin und Guanin spielen nach Liebermann's Ansicht in den Nucleïnen nur eine nebensächliche Rolle, sie sind ihnen nur beigemengt. Das Hypoxanthin dürfte sich bei der Spaltung der Nucleïne aus einer diesen beigemengten Verbindung erst bilden, man hätte da

[1]) Chem. Centr. 1889a, 540, 590. — [2]) JB. f. 1888, 2343.

in erster Linie an das Adenin oder Carnin zu denken, welche beide leicht Hypoxanthin geben und im Nucleïn der Hefe gefunden worden sind.

Gegen diese Ausführungen Liebermann's wendet sich A. Kossel[1]), wie folgt: Die erste Voraussetzung für Liebermann's Ansicht ist die, dafs *Xanthin*, *Guanin*, *Adenin* oder *Carnin* auch bei Abwesenheit von Eiweifs durch Metaphosphorsäure fällbar sei und der Niederschlag durch Mineralsäuren nicht gelöst werde; diese Voraussetzung trifft für Xanthin, Adenin und Hypoxanthin nicht zu, Carnin findet sich nicht unter den Spaltungsproducten des Nucleïns. Die zweite Voraussetzung dafür, dafs die genannten Basen aus den Gewebsflüssigkeiten gefällt werden, ist die, dafs sie in diesen letzteren enthalten sind, aber diese Voraussetzung trifft auch nicht zu. Für die dritte Voraussetzung, dafs Metaphosphorsäure im Organismus vorhanden sei, liegt kein überzeugender Beweis vor.

L. Liebermann[2]) entgegnete darauf, dafs Er Seine Ansicht auf die eiweifshaltigen *Nucleïne* beschränke, zwei von Ihm dargestellte Präparate habe Miescher als zu den Nucleïnen gehörig anerkannt. In Kossel's Forderung, es sei die Metaphosphorsäure im Organismus nachzuweisen, liege ein Widerspruch, weil diese Säure bei Gegenwart von Eiweifs sofort nucleïnartige Körper bilde. Schliefslich wurde noch das Verhalten von Xanthin und Guanin gegen Metaphosphorsäure bei Gegenwart und Abwesenheit von Eiweifs besprochen.

A. Kossel[3]) wendete sich sodann nochmals gegen Liebermann. Es ist dargethan worden, dafs bei der Zersetzung des *Nucleïns* aufser Eiweifs, Phosphorsäure, Guanin und Xanthin auch Hypoxanthin und Adenin entstehen, und dafs die Verbreitung dieser Basen in den thierischen Geweben eine Beziehung zum Nucleïngehalte erkennen läfst. Die Ansicht, dafs diese Basen Zersetzungsproducte der Nucleïne sind, ergab sich als nothwendige Schlufsfolgerung und sie erklärt ungezwungen alle Erscheinungen

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 143. — [2]) Daselbst, S. 335. — [3]) Daselbst, S. 504.

während dies die Liebermann'sche Hypothese nicht vermag; Kossel beweist durch einen Versuch mit den Spermatazoën vom Stier, daſs das Nucleïn sich hier in einer Verbindung befindet, welche erst durch siedende Salzsäure zersetzt wird. Es ist nicht anzunehmen, daſs sich das Xanthin im Nucleïn der Hefe anders verhalte, als im Nucleïn des Sperma. Wenn Liebermann beim Nucleïn der Hefe andere Resultate erhielt, so beweist das nur, daſs sein Nucleïnpräparat in fortdauernder Zersetzung begriffen war. Der Vorgang Liebermann's, zwei ungenügend bekannte, nicht krystallisirende, eiweiſsartige Substanzen, die wahrscheinlich beide Mischungen sind, auf Grund ihres Verhaltens zu Natronlauge, zu Säuren und zu Pepsin, sowie auf Grund einiger differirender Resultate von Phosphorsäurebestimmungen für identisch zu erklären, ist von der physiologischen Chemie schon seit längerer Zeit verlassen.

A. Krüger[1]) hat einen Beitrag zur Chemie des *Glutins* geliefert; Er stellte durch Einwirkung von Barytwasser auf Glutin eine Verbindung des letzteren dar, welche je nach der Reinheit des verwendeten Rohmaterials 0,79, 1,96, 2,56 Proc. Baryum enthielt. Aschefreies Glutin erhält man am einfachsten durch fortgesetztes Auswaschen von *Leimgallerte* mit destillirtem Wasser, die Anwendung von Salzsäure ist unzweckmäſsig. Die Aschenbestandtheile scheinen im Glutin chemisch gebunden zu sein, weil dasselbe um so weniger Baryum bindet, je mehr Aschenbestandtheile es enthält. Mit der Abnahme der Aschenbestandtheile nimmt auch das Gelatinirungsvermögen ab. Durch Erhitzen von ungereinigter Gelatine mit Wasser auf 100°, Dialysiren und Ausfällen wird ein als *β-Glutin* bezeichnetes Product erhalten, welches 1,25 Proc. Asche enthielt und mehr Baryum zu binden vermochte, als α-Glutin; die vermehrte Acidität ist nicht durch Oxydation entstanden, es spricht vielmehr manches dafür, daſs *α-Glutin*, obwohl selbst eine Säure, doch noch Anhydridcharakter besitzt. Das specifische Drehungsvermögen wird beim Uebergang von α-Glutin in β-Glutin bedeutend verringert.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 433.

R. Maly [1]) hat im Anschlusse an Seine [2]) Untersuchungen über die Oxydation des Eiweifses durch Kaliumpermanganat auch den *Leim* derselben Reaction unterworfen und aus den dabei entstehenden Körpern die Stellung des Leimes zum Eiweifs abgeleitet. Bei der Oxydation des Leimes entsteht zunächst eine der Peroxyprotsäure ganz entsprechende Verbindung, die bei der Zersetzung mit Baryt Ammoniak, Oxalsäure, Glutaminsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure, Bernsteinsäure, Leucin und Amidovaleriansäure liefert. Demnach verhalten sich bei dieser Art der Zersetzung Eiweifs und Leim gleich. — Maly bespricht ferner alle wichtigen Arbeiten, welche sich mit der Zersetzung von Eiweifs und Leim beschäftigen, und gelangt schliefslich zu dem Ergebnisse, dafs der Leim sich schon im nicht oxydirten Zustande so verhält, wie Eiweifs im wenig oxydirten. Es läfst sich kein wichtiger und bestimmt fafsbarer Unterschied zwischen Eiweifs im engeren Sinne und Leim herausfinden; der Leim ist so gut ein Eiweifskörper, wie Fibrin oder Caseïn. Eine Gruppirung in eigentliche Eiweifsstoffe und Albuminoïde hat keine Berechtigung, die Oxyprotsulfonsäure bildet die deutlichste Brücke.

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Nencki [3]) hat L. Selitrenny [4]) die *Zersetzung des Leimes* durch anaërobe Spaltpilze studirt. Er wies folgende Spaltungsproducte nach: Methylmercaptan, flüchtige Fettsäuren, Phenylpropionsäure, Glycocoll, Leucin und Leimpepton. Durch Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat wurde Benzoësäure erhalten, als deren Muttersubstanz hier offenbar die Phenylamidopropionsäure anzusehen ist.

Nach Buzzi [5]) sind *Keratohyalin* und *Eleïdin* in jeder Hinsicht von einander verschieden. Das Keratohyalin ist eine albuminoïde Substanz, ähnlich dem Hyalin; Eleïdin ist als ein Glycerinfett anzusehen.

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 26. — [2]) JB. f. 1888, 2336. — [3]) Oben, S. 2070. — [4]) Monatsh. Chem. 10, 908. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 438.

Pflanzenchemie.

J. Böhm[1]) beantwortet die Frage nach der Ursache d Wasserbewegung in transpirirenden Pflanzen in einer Abhan lung, welche betitelt ist „*Ursache des Saftsteigens*", folgende maſsen: Die Wasseraufsaugung durch die Wurzeln und das Sa steigen werden durch Capillarität, die Wasserversorgung d Blattparenchyms wird durch den Luftdruck bewirkt.

E. Detlefsen[2]) hat untersucht, ob die *Lichtabsorption* einem nicht assimilirenden *grünen Blatte* dieselbe ist, wie d Lichtabsorption desselben Blattes, während es *assimilirt*. Z diesem Zwecke bestimmte Er die Bewegungsenergie des v einem Blattstück durchgelassenen Sonnenlichtes, gemessen an d Erwärmung eines kleinen Thermoëlementes, wenn sich das Bla stück das eine Mal in kohlensäurefreier Luft, das andere Mal Luft befand, welche 10 Proc. Kohlensäure enthielt. Die Messu gen zeigten, dass die Menge des von einem assimilirenden Bla absorbirten Lichtes stets gröſser ist, als die Menge Licht, welc dasselbe Blattstück wenige Minuten später oder früher im Sonne schein absorbirt, wenn es von kohlensäurefreier Luft umgeb ist. Es werden ungefähr 0,8 Proc. der kinetischen Energie d auf ein assimilirendes Blatt fallenden Sonnenlichtes bei der As milation verbraucht und in potentielle Energie umgewandelt.

H. Rodewald[3]) hat Untersuchungen über Stoff- und Kra umsatz im *Athmungsproceſs der Pflanze* angestellt und dazu Untersuchungsobject die *Kohlrabi* gewählt, deren specifische Wär = 0,92 gefunden wurde. Als Mittelwerth der Versuche ergab si $CO_2 : O = 1,061$, für 1 ccm ausgeschiedener CO_2 abgegebene Wär 4,37 Cal. und für 1 ccm aufgenommenen Sauerstoff abgegebe Wärme 4,46 Cal. Der Athmungsquotient kommt der Einheit na so daſs die Hauptmenge des verathmeten Materiales ein Koh hydrat, vermuthlich Traubenzucker gewesen sein muſs, neb

---

[1]) Ber. deutsch. botan. Ges. 7, 46. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 13, 681. [3]) Biederm. Centr. 18, 95.

diesem sind wahrscheinlich noch organische Säuren verbrannt worden.

O. Löw[1]) hat theoretische Betrachtungen über *chemische Bewegung* und deren Beziehungen zu den Vorgängen in den lebenpen *Zellen* veröffentlicht.

Th. Bokorny[2]) hat beobachtet, dafs das *lebende Pflanzenprotoplasma* durch sehr verdünnte Lösungen basischer Stoffe bemerkenswerthe Veränderungen erleidet, welche Er als *Aggregation* zusammenfafst; daher stirbt das Plasma nicht ab.

J. Clark[3]) hat die Abhängigkeit der *Protoplasmabewegung* vom *Sauerstoffdruck* für verschiedene Pflanzen ermittelt.

A. P. Fokker[4]) hat nachgewiesen, dafs die fermentativen *Wirkungen des Protoplasma* durch *Chloroform* nicht gehindert werden, dieselben rühren daher nicht von Mikroorganismen her, aber nach der Ansicht von Fokker auch nicht von löslichen Fermenten.

P. Bergengruen[5]) hat die *Wechselbeziehungen* zwischen *Wasserstoffsuperoxyd* und *verschiedenen Protoplasmaformen* untersucht. Hämoglobin besitzt an sich gar keine katalytische Wirkung, sondern wird durch Wasserstoffhyperoxyd leicht unter Entfärbung oxydirt; das Protoplasma dagegen zersetzt Wasserstoffhyperoxyd unter Austreiben von Sauerstoff. Durch Untersuchung verschiedener Protoplasmaformen ergaben sich folgende Sätze: 1. Jedes Protoplasma katalysirt Wasserstoffsuperoxyd, aber je nach der Plasmaform mit verschiedener Energie. 2. Unter allen Formen wirkt das Stroma der rothen Blutkörperchen am energischsten katalysirend und schützt dadurch das *Hämoglobin* vor Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd; aber diese besondere Energie des Stroma zeigt grofse quantitative Differenzen je nach dem Artencharakter der Thiere. 3. Das *Paraglobulin* wird durch Wasserstoffsuperoxyd in einen albuminartigen Körper verwandelt; *Fibrinogen* erleidet eine ähnliche Veränderung, jedenfalls büfst es seine Gerinnbarkeit ein.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 852. — [2]) Daselbst 1889a, 810; Biederm. Centr. 18, 531. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 46, 370. — [4]) Ber. 1889, 699. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 545.

W. Pfeffer[1]) weist nach, dafs die von Löw und Bokorny[2 beobachtete *Silberreduction in Pflanzenzellen* immer erst in ge tödteten Zellen eintritt, womit die Voraussetzung eines nach der Tode nicht mehr bestehenden Stoffes als Ursache dieser Reduc tion fällt. Es ist auch zweifelhaft, dafs Albumin, activ oder nich activ, die Ursache der Reduction sei, da viele andere Stoffe, z. I Gerbstoff, diese Reduction hervorrufen können.

O. Löw und Th. Bokorny[3]) wenden sich gegen die Ein wendungen, welche von verschiedenen Seiten gegen Ihre[4]) Auf fassung des Verhaltens von *Pflanzenzellen zu stark verdünnte alkalischer Silberlösung* erhoben wurden, insbesondere gegen di Auffassung Pfeffer's (oben), dafs die Reduction der Silberlösun durch Gerbstoff verursacht sei.

Th. Bokorny[5]) hat beobachtet, dafs *oxydirte Eisenvitrio lösung* auf *lebende Pflanzenzellen* bemerkenswerth einwirkt. Be genügender Verdünnung wird das Protoplasma keineswegs ge tödtet, es findet aber eine körnige Ausscheidung von active Albumin statt, welche auf die Wirkung des basisch schwefelsaure Eisenoxyds zurückzuführen ist.

Durch Versuche über *Oxydationsvorgänge in lebenden Zelle* kommt W. Pfeffer[6]) zu dem Schlusse, dafs innerhalb der lebens thätigen Zelle kein activer Sauerstoff entsteht; passiver Sauersto kann thatsächlich innerhalb der Zellen vorhanden sein. Wen trotz des molekularen Sauerstoffs im Inneren der lebenden Zel Chromogene intact bleiben, die mit dem Tode sich färben, s lehrt das, dafs diese Chromogene unter den im Zellsaft gebotene Bedingungen den passiven Sauerstoff nicht zu spalten vermöge welche Thatsache durch die räumliche Trennung von Körper bedingt wird, die beim Tode der Zellen sich mischen und dan den Sauerstoff zu activiren vermögen. Auf Grund solcher pos mortalen Vorgänge ist ein Rückschlufs auf die lebende Zel nicht gestattet. Auf die Frage, ob nicht lebende Zellen durc

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 811. — [2]) JB. f. 1881, 1005. — [3]) Chem. Cent 1889b, 48. — [4]) JB. f. 1881, 1005. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 692. [6]) Chem. Centr. 1889a, 597.

Secrete u. s. w. extracelluläre Oxydationen von Bedeutung erzielen, ist zu antworten, daſs im Pflanzengewebe von Faba und dergleichen activer Sauerstoff nicht in merklicher Menge extracellular vorhanden ist, ebensowenig in Schimmelpilzen. Der unter Kohlensäurezersetzung producirte Sauerstoff ist nicht activ.

C. Timiriazeff[1]) hat das Verhältniſs zwischen der *Intensität der Bestrahlung* und der *Zersetzung von Kohlensäure* in den Pflanzen ermittelt.

Th. W. Engelmann[2]) empfiehlt die *Anwendung des Blutfarbstoffes zur Untersuchung des Gaswechsels von Pflanzen im Lichte und im Dunkeln.*

L. Mangin[3]) hat den *Einfluſs organischer Säuren auf den Gasaustausch der Pflanzen* experimentell studirt. Die Gegenwart gewisser organischer Säuren, wie Aepfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, bewirkt in dem Gewebe der Blätter zwei Erscheinungen: im Dunkeln eine Kohlensäureentwickelung, welche in Rücksicht auf Volumen die Sauerstoffabsorption überragt; im Lichte Sauerstoffexhalation ohne Kohlensäureaufnahme.

W. Saposchnikoff[4]) hat die *Stärkebildung* aus Zucker in den *Laubblättern* quantitativ nachgewiesen. Man zerschneidet das Blatt längs des Hauptnervens in zwei Hälften und bestimmt in der ersten Hälfte die Kohlehydrate; die zweite Hälfte wird im Dunkeln einige Tage hindurch auf Rohrzuckerlösung gelegt und dann die Bestimmung der Kohlehydrate vorgenommen. Zahlreiche Versuchspflanzen ergaben ein positives Resultat.

J. Böhm[5]) hat die *Stärkebildung in den Blättern* von *Sedum spectabile Boreau* eingehend studirt. Die Resultate Seiner Versuche beweisen, daſs entstärkte Blätter noch recht viel Zucker enthalten, welcher in Folge verminderter Löslichkeit im Protoplasma als Stärke niedergeschlagen wird. Diese Thatsache ist nach Böhm's Ansicht in methodischer Beziehung wohl nicht ohne Interesse, für das Verständniss des Assimilationsprocesses selbst aber ohne Bedeutung.

---

[1]) Compt. rend. 109, 379; Chem. Centr. 1889b, 694. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 145. — [3]) Compt. rend. 109, 716. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 371. — [5]) Botan. Centr. 1889, Nr. 7 und 8.

Th. Bokorny[1]) hat Untersuchungen darüber angestellt, welche Stoffe aufser der Kohlensäure zur *Stärkebildung* in grünen Pflanzen dienen können. Es wurden einerseits Versuche im Dunkeln, andererseits solche im Lichte bei Ausschlufs der Kohlensäure angestellt. *Glycerin*, sowie *Aethylenglycol* wurden zur Stärkebildung verwendet; *Formaldehyd* erwies sich selbst bei grofser Verdünnung als ein heftiges Pflanzengift, bei Anwendung von *Methylal* erfolgte dagegen Stärkebildung. Bokorny verwerthet diese letztere Thatsache zur Beibringung eines Beweises für Baeyer's (1869?) Assimilationshypothese, indem Er annimmt, dafs zunächst das Methylal in Formaldehyd und Methylalkohol gespalten und ersteres sofort verwendet werde; auch der *Methylalkohol* ist zur Stärkebildung geeignet. Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol und Amylalkohol erwiesen sich für die Stärkebildung ungeeignet; bezüglich des Aethylalkohols liefs sich noch kein bestimmtes Urtheil gewinnen.

H. Leplay[2]) behandelte, Seine[3]) früheren Arbeiten fortsetzend, die *Zuckerbildung in der Pflanze*.

E. H. Acton[4]) hat Untersuchungen angestellt über die *Assimilation des Kohlenstoffs* aus organischen Verbindungen durch grüne Pflanzen, deren Ergebnisse Ihn zu folgenden Schlüssen führen: Grüne Pflanzen können normaler Weise nur aus manchen *Kohlehydraten* oder diesen verwandten organischen Verbindungen Kohlenstoff assimiliren. Eine Verbindung kann eine Kohlenstoffquelle sein bei Application auf die Blätter, nicht aber bei Application auf die Wurzeln und umgekehrt. Pflanzen, welche auf die normale Assimilation des Kohlenstoffs aus der Kohlensäure angewiesen sind, haben meist die Fähigkeit zur Assimilation des Kohlenstoffs aus organischen Verbindungen verloren. Wenn in den Pflanzen ein intermediäres aldehydartiges oder ketonartiges Zwischenproduct zwischen Kohlensäure, Wasser und Zucker (oder Stärke) entstehen sollte, so kann es von der Pflanze nur unter besonderen Bedingungen, vielleicht im Entstehungszustande, polymerisirt werden.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 36, 229. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 371. — [3]) JB. f. 1888, 2369. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 46, 118.

O. Löw[1]) vertheidigte die Ansicht, dafs bei der *Assimilation der Pflanzen* der *Formaldehyd* das erste Product sei. Er stellt sich vor, dafs der Formaldehyd im Moment seiner Bildung mit den Hydroxylgruppen des activen Eiweifses vom Protoplasma des Chlorophyllkornes reagirt und durch irgend eine Vorrichtung verhindert wird, auf die Amidgruppen derselben zu wirken. Sind 6 Mol. Formaldehyd dann mit sechs einander nahestehenden Hydroxylgruppen in Reaction getreten, so erfolgt durch Stöfse aus dem lebenden Protoplasma des Chlorophyllkornes die Condensation.

E. Schulze und E. Kisser[2]) haben Versuche über die *Zersetzung von Proteïnstoffen* in *verdunkelten grünen Pflanzen* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs auch unverletzte, in Erde wurzelnde, junge grüne Pflanzen während der Verdunkelung einen starken, mit der Bildung von Asparagin und ähnlichen Stickstoffverbindungen verbundenen Proteïnverlust erleiden. Offenbar steht derselbe in Zusammenhang mit den Veränderungen, welche der Abschlufs vom Licht in den Stoffwechselvorgängen lebenskräftiger grüner Pflanzen verursacht. Es ist möglich, dafs auch während der Nacht ähnliche Veränderungen im Stoffwechsel solcher Pflanzen eintreten, doch dürfte die experimentelle Entscheidung dieser Frage schwierig sein, weil die während kurzer Verdunkelung eintretenden Aenderungen für den analytischen Nachweis kaum ausreichen. Es ist anzunehmen, dafs die gleiche Ursache in abgeschnittenen grünen Pflanzentheilen, welche wasserhaltig im Dunkeln aufbewahrt werden, den Proteïnverlust bedingt, doch ist nicht ausgeschlossen, dafs in solchen Pflanzentheilen bei längerem Verweilen im Dunkeln auch postmortale Vorgänge ähnliche Zersetzungen zur Folge haben. — Aus den Ergebnissen der Versuche läfst sich nicht der Schlufs ableiten, dafs die Lichtentziehung den Anstofs zum Zerfall der Proteïnstoffe in den grünen Pflanzen giebt. Es ist möglich, dafs auch während der Belichtung in denselben fortwährend Proteïnstoffe zerfallen und Amide sich bilden, dafs aber die Proteïn-

[1]) Ber. 1889, 482. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 36, 1.

stoffe regenerirt werden, so lange der Assimilationsprocefs im Gange ist.

W. Palladin [1]) hat die *Zersetzungsproducte der Eiweifsstoffe in den Pflanzen* bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff untersucht. Die Hauptproducte dieser Zersetzung sind *Tyrosin* und *Leucin*; *Asparagin*, welches in den Pflanzen während der ersten Tage in einem sauerstofffreien Raume gebildet wird, verschwindet nach dem Tode der Pflanzen und geht in *bernsteinsaures Ammon* über. Die Anhäufung grofser Mengen von Asparagin bei der Eiweifszersetzung in den Pflanzen kann nur bei Sauerstoffzutritt erfolgen und ist die Folge einer Oxydation, aber nicht einer Dissociation.

O. Löw [2]) ist der Ansicht, dafs beim *Eiweifsumsatz* in der Pflanze neben der Spaltung durch ein trypsinartiges Ferment eine andere Zersetzung durch das lebende Protoplasma erfolge, wobei hauptsächlich *Asparagin* entsteht. Die von Ihm aufgestellte Hypothese, dafs der *Aldehyd der Asparaginsäure* durch Condensation und gleichzeitigen Eintritt von Wasserstoff zum Eiweifs führen könne, wird durch neuerlich ermittelte Thatsachen gestützt.

R. Hartig [3]) gelangt durch Untersuchungen über die *Bedeutung der Reservestoffe für den Baum*, welche mit Buchenstämmen angestellt wurden, zu dem Schlusse, dafs die Reservestoffaufspeicherung im Inneren der Bäume fast ausschliefslich zum Zwecke der Samenerzeugung erfolgt.

R. Reifs [4]) hat die in den Samen abgelagerte *Reserve-Cellulose* untersucht. Als Material verwendete Er die Späne, welche bei der *Steinnufs*-Knopffabrikation abfallen; sie stellen das dickwandige Endosperm der Samen vor. Bei der Behandlung dieses Materials mit Schwefelsäure wurde als Endproduct ein der alkoholischen Gährung fähiger Zucker erhalten, welcher *Seminose* genannt wird. Von diesem Zucker wurde untersucht: die Phenylhydrazinverbindung, eine Bleiverbindung und die Isonitroso-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 23; Biederm. Centr. **18**, 317. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 852. — [3]) Daselbst 1889a, 293; Biederm. Centr. **18**, 177. — [4]) Ber. 1889, 609; Landw. Jahrb. **18**, 707.

verbindung. Es wird ausdrücklich hervorgehoben, dafs die Seminose mit der Mannose nicht identisch ist. Aus dem Samen folgender Pflanzenfamilien wurde Seminose erhalten: Palmen, Liliaceen, Irideen, Loganiaceen, Rubiaceen, dagegen lieferten die Samen von Impatiens Balsaminea, Tropaeolum majus, Primula officinalis und Paeonia officinalis keine Seminose.

E. Schulze und E. Steiger[1]) haben in einer preisgekrönten Schrift die Ergebnisse Ihrer Untersuchungen über die *stickstofffreien Reservestoffe* der *Samen* von *Lupinus luteus* und über die Umwandlungen derselben während des Keimungsprocesses zusammengestellt.

E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell[2]) haben Untersuchungen, die *Chemie* der *Pflanzenzellmembranen* betreffend, angestellt. Untersucht wurden Lupinensamen, Sojabohne, Ackerbohne, Erbse, Wicke, Kaffeebohnen, Palmkuchen, Cocosnufskuchen und Dattelkerne. Die Untersuchungen ergaben, dafs in den Pflanzensamen Kohlehydrate vorkommen, welche durch Säuren viel leichter in Zucker übergeführt werden, als Cellulose, und dabei Galactose, Mannose nebst Pentaglycosen, vielleicht auch noch andere Zuckerarten liefern. Diese Kohlehydrate lassen sich von der Cellulose nicht trennen, daher ist ihre Untersuchung erschwert, sie sind zu den *Saccharocolloïden* zu rechnen. Die Quantität, in welcher sie sich in den Pflanzensamen finden, ist beträchtlich, daher ist nur eine approximative Bestimmung möglich. In dem Lupinensamen wurde von einem solchen Kohlehydrat, welches *Paragalactan* genannt wird, 8,76 Proc. gefunden. Diese Kohlehydrate finden sich in den verdickten Wandungen der Zellen des Endosperms resp. der Kotyledonen. In den untersuchten Samen bestehen die Zellwandungen im Wesentlichen aus zwei Substanzen von ganz ungleichem Verhalten; die eine, Paragalactan oder ein ähnliches Kohlehydrat, wird durch verdünnte Säuren leicht gelöst unter Zuckerbildung, die andere ist Cellulose. Wahrscheinlich sind diese beiden Kohlehydrate nicht mit einander chemisch ver-

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. **36**, 391. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **14**, 227; Ber. 1889, 1192.

bunden. — Es wird empfohlen, mit dem Namen Cellulose nur den Bestandtheil der Zellhäute zu bezeichnen, der in Kupferoxydammoniak leicht löslich ist, durch stark verdünnte Mineralsäuren selbst in der Wärme nur wenig angegriffen wird, durch Chlorzinkjod, sowie durch Jod und Schwefelsäure blau gefärbt wird. Bei der Verzuckerung durch starke Schwefelsäure liefert diese Cellulose nur Dextrose und ist demnach als ein Anhydrid derselben zu betrachten. — Bei den Umwandlungen, welche die Zellmembranen erfahren, gehen die paragalactanartigen Bestandtheile leichter in Lösung, als die Cellulose; es wurde zudem beobachtet, dafs bei der Keimung der Lupinensamen das Paragalactan dem Verbrauche unterliegt, demnach ein Reservestoff ist. Für die thierische Ernährung sind die paragalactanartigen Stoffe ohne Werth, weil sie durch die Verdauungssäfte nicht gelöst werden.

Berthelot und André[1]) haben die *Aufnahme der Salze* durch die *Pflanzen* experimentell studirt.

Serno[2]) hat Untersuchungen über das Auftreten und das Verhalten der *Salpetersäure* in den *Pflanzen* angestellt.

R. Lüpke[3]) ist nach Versuchen über die *Bedeutung des Kaliums für die Pflanze* zu der Ansicht gekommen, dafs das Kalium nicht für eine einzelne Function der Pflanze bestimmt ist, sondern wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel zu jenen Elementen gehört, von denen wahrscheinlich zum Aufbau einer jeden Zelle eine gewisse Menge erforderlich ist.

H. Jumelle[4]) hat durch Culturversuche erfahren, dafs die *Mineralsalze* einen wesentlichen *Einflufs* auf die *Structur der Gewächse* ausüben.

G. Ville[5]) nimmt Beziehungen zwischen der *Farbe der Pflanzen* und dem Reichthum des *Bodens an Nährstoffen* an.

Balland[6]) hat die *Entwickelung des Getreidekorns* eingehend untersucht.

H. N. Warren[7]) hat den Einflufs des *elektrischen Stromes*

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 16, 6. — [2]) Landw. Jahrb. 18, 877. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 544. — [4]) Daselbst, S. 598. — [5]) Daselbst 1889b, 693. — [6]) Ann. chim. phys. [6] 16, 212. — [7]) Chem. News 59, 174.

auf die *Keimung* untersucht. Die über dem positiven Pole einer Batterie auf mit verdünntem Salzwasser getränkter Baumwolle angebrachten Samen keimten und wuchsen sehr bald, während die Samen über dem negativen Pol erst spät anfingen zu keimen. Als der Strom umgekehrt wurde, keimten die letzteren sofort energisch, während die früher über dem positiven Pol bereits weit entwickelten Pflänzchen nun bald abstarben, offenbar von der geringen, aber stetig entwickelten Menge von freiem Chlor. Es wurden auch noch Versuche über die Wirkung des Stromes auf in Sumpfwasser befindliche Organismen angestellt.

G. Linossier[1]) hat angegeben, dafs das *Kohlenoxyd* die *Keimung* nur sehr wenig beeinflufse; nach einer älteren Angabe von Claude Bernard soll jedoch die Beimischung von 1 Vol. Kohlenoxyd zu 5 Vol. Luft schon genügen, um in diesem Gasgemische die Keimung überhaupt nicht zu Stande kommen zu lassen. In der Meinung, dafs bei Bernard's Versuchen vielleicht ein Gehalt an Kohlensäure oder der verminderte Sauerstoffgehalt die die Keimung beeinträchtigende Wirkung gehabt hätten, wurden einschlägige Versuche angestellt, wobei die Vermuthung sich jedoch nicht bestätigte.

Berthelot[2]) hat vergleichende Untersuchungen über die *Fixirung des Stickstoffs* durch unbebauten *Boden* und unter Mitwirkung von Leguminosen ausgeführt; im letzteren Falle war der Stickstoffgewinn ein gröfserer. Die Wurzeln besorgen mit der Erde zusammen die Fixirung des Stickstoffs, wobei die Mikroben eine wichtige Rolle spielen. Die Fixirung des Stickstoffs wird nicht vorwiegend durch die niederen Gewächse besorgt, welche die Oberfläche des Bodens bewohnen. Ob die Knöllchen der Leguminosen der Sitz der Stickstoff fixirenden Mikroben sind, ist fraglich. Berthelot stellte auch Berechnungen über die Mengen des durch den Boden fixirten Stickstoffs an.

H. Hellriegel und H. Wilfarth[3]) haben Untersuchungen über die *Stickstoffnahrung* der *Gramineen* und *Leguminosen* an-

---

[1]) Compt. rend. 108, 820. — [2]) Daselbst, S. 700. — [3]) Biederm. Centr. 18, 179.

gestellt, welche zu folgenden Resultaten führten: Das Wachsthum der Gramineen stand immer in strenger Abhängigkeit von dem Nitratgehalte des Bodens; bei Gerste und Hafer wurden für je 1 mg mehr Stickstoff im Boden 93 resp. 96 mg oberirdische Trockensubstanz mehr geerntet. Nichts deutete darauf hin, dafs Gerste und Hafer eine merkbare Menge Stickstoffnahrung aus anderen, als den ihnen beim Beginn der Versuche in Samen, Boden und den zugesetzten Nitraten zur Verfügung stehenden Quellen schöpften, oder zu schöpfen vermochten. Ein anderes Verhalten zeigten die Erbsen; nach einschlägigen Versuchen ergab sich, dafs die Leguminosen unter Betheiligung von lebensthätigen Organismen, welche mit ihnen in ein symbiotisches Verhältnifs treten den Stickstoff der Luft zu assimiliren vermögen.

B. Frank[1]) ist in einem Aufsatze über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der *Assimilation elementaren Stickstoffs durch die Pflanze* Hellriegel[2]) entgegengetreten, welcher die Fähigkeit, freien Stickstoff zu assimiliren, auf die Leguminosen beschränkt. Gegen Hellriegel's Versuche ist einzuwenden, dafs sie die Unfähigkeit der Nichtleguminosen, freien Sticktoff zu assimiliren, nicht beweisen, da nicht erwiesen wurde, dafs der aufgenommene Sticktoff nur aus dem Bodenstickstoff stammt. Dafs Nichtleguminosen in einem stickstofffreien Boden kränkeln, entspricht ganz den Anschauungen Frank's, weil zur Assimilirung freien Stickstoffs eine gewisse Erstarkung der Pflanze nothwendig ist. Versuche mit Hafer und Sommerraps zeigen eine reichliche Bildung von pflanzlichem Stickstoff, ohne dafs der Boden stickstoffärmer wurde, ja derselbe war nach der Ernte sogar noch etwas reicher an Stickstoff, was von feinen Wurzeln und anderen Abfällen der Pflanzen herrühren mag. Zweifellos haben die Pflanzen anfänglich Stickstoffverbindungen aus dem Boden aufgenommen, aber zuletzt mindestens ebensoviel in Form pflanzlicher Abfälle zurückgelassen. Die Hellriegel'sche Auffassung von der Assimilation elementaren Stickstoffs hält Frank für unzutreffend und diese Fähigkeit weit verbreitet über das Pflanzen-

[1]) Chem. Centr. 1889b, 290. — [2]) Oben, vorige Seite.

reich, wenngleich die Leguminosen in dieser Beziehung vor anderen Pflanzen ausgezeichnet sind. Die Wurzelknöllchen der Leguminosen können, wenn sie auch wirklich Bacterien enthalten, nicht wohl der Aufnahme von freiem Stickstoff dienen. Wenn sie durch Infection von aufsen entstehen und wenn die ohne Knöllchen kränkelnden Pflanzen erstarken, so läfst sich höchstens schliefsen, dafs der zur Stickstoffassimilation erforderliche kräftige Entwickelungszustand bei den Leguminosen durch eine ihrem Wesen nach noch unbekannte fermentative Einwirkung des Bodens erreicht werden kann; mit der Assimilation des Stickstoffs braucht dieser fermentative Fertilisirungsvorgang nichts zu thun zu haben. Versuche über den Einflufs, den das Sterilisiren des Erdbodens auf die Pflanzen ausübt, zeigen, dafs sich dabei Einflüsse auf verschiedene Lebenserscheinungen der Pflanze geltend machen, die mit der Stickstoffassimilation gar nicht im greifbaren Zusammenhange stehen. Die Möglichkeit, dafs im Boden Organismen existiren, die auf Leguminosen fördernd wirken, bestreitet Frank nicht. Wenn die Leguminosenknötchen wirklich durch eine Infection zu Stande kommen, so dürfte dies wohl nicht für jede Leguminose durch einen specifischen Bacillus geschehen, sondern durch ein und dasselbe Ferment, welches in allen Naturböden, aber in ungleicher Häufigkeit vorhanden ist. Was den eigentlichen Vorgang der Assimilation freien Stickstoffs durch die Pflanze anlangt, so hält es Frank nicht für erwiesen, dafs derselbe bei den Leguminosen principiell anders ist, als bei den übrigen Pflanzen.

Derselbe [1]) hat durch Experimente nachgewiesen, dafs die *Assimilation freien Stickstoffs* [2]) *im Boden durch niedere Algen* geschieht, die sich in demselben entwickeln; der Erdboden für sich allein vermag nicht den atmosphärischen Stickstoff in Stickstoffverbindungen überzuführen. Es ist wahrscheinlich, dafs die Assimilation des elementaren Stickstoffs über die ganze mit Chlorophyll begabte Pflanzenwelt verbreitet ist, und dafs dazu nicht besondere Organe, wie z. B. die Knöllchen der Leguminosen, nothwendig sind.

[1]) Chem. Centr. 1889b, 436. — [2]) JB. f. 1888, 2350.

E. Bréal[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die *Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs* durch die *Leguminosen* fortgesetzt. Er hat durch Infection von Pflanzen mit dem Knöllchensafte anderer Pflanzen bedeutenden Gewinn an Stickstoff erzielt.

M. W. Beyerinck[3]) hat Studien über die *Bacterien* der *Papilionaceenknöllchen* und deren Bedeutung für diese Pflanzen veröffentlicht.

A. Prazmowski[4]) bespricht das Wesen und die biologische Bedeutung der *Wurzelknöllchen der Erbse.* Man hat es in ihnen mit symbiotischen Bildungen zu thun, welche für beide Theile von Nutzen sind, für die Pflanze namentlich dadurch, dafs sie sich unter Vermittelung derselben mit einem für ihren Lebensprocefs wichtigen Nährstoff, dem Stickstoff, versorgen kann.

A. Müntz[5]) hat durch Vegetationsversuche über die *Rolle des Ammoniaks* bei der *Pflanzenernährung* nachgewiesen, dafs die höheren Pflanzen durch ihre Wurzeln das Ammoniak direct aufnehmen und ausnutzen können, ohne dafs vorher eine Nitrification derselben stattfindet.

W. Maxwell[6]) hat nach dem Verfahren von Stutzer[7]) die *Löslichkeit* der *Bestandtheile* einiger *Samen* (Pisum sativum, Faba vulgaris, Vicia sativa) in Auflösungen von Ptyalin, Pepsin und Trypsin bestimmt.

C. Wehmer[8]) hat Untersuchungen über die Bedeutung des *Calciumoxalates* in den *Pflanzen* ausgeführt und speciell dessen Vorkommen in den oberirdischen Theilen von *Crataegus Oxyacantha* studirt. Nach Seinen Beobachtungen ist es sehr unwahrscheinlich, dafs bei Crataegus und auch bei anderen Pflanzen irgend welche nennenswerthe Beweglichkeit des abgeschiedenen Oxalates besteht. Bezüglich der Beziehungen der Oxalsäurebildung zur Anwesenheit von Nitraten hält es Wehmer für möglich, dafs der bei der Reduction derselben frei werdende Sauerstoff für diesen Vorgang in Rechnung käme, und es würde

---

[1]) Compt. rend. **109**, 670; Chem. Centr. 1889b, 1053. — [2]) JB. f. 1888, 2350. — [3]) Biederm. Centr. **18**, 186. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 853; Biederm. Centr. **18**, 779. — [5]) Compt. rend. **109**, 646. — [6]) Am. Chem. J. **11**, 354. — [7]) JB. f. 1885, 1826. — [8]) Chem. Centr. 1889b, 291.

sich so erklären, dafs dort, wo ein lebhafter Verbrauch plastischer, besonders stickstoffhaltiger Substanzen stattfindet, gleichzeitig eine andauernde Oxalsäurebildung beobachtet wird.

F. G. Kohl [1]) behandelte ausführlich die *Kalkoxalatbildung in der Pflanze.*

Derselbe [2]) schrieb ein gröfseres Werk: „anatomisch-physiologische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure in der *Pflanze*", in welchem Er nebst den obigen Untersuchungen noch das Vorkommen und die Bildung von *Calciumcarbonat*, sowie der *Kieselsäure* im Pflanzenorganismus des Ausführlichen besprach, sodann auch historische Erläuterungen gab, und die Functionen dieser Pflanzenbestandtheile eingehend erörterte.

O. Löw [3]) wendete sich gegen die Behauptung von Wurster [4]), dafs in *lebenden Zellen Wasserstoffsuperoxyd* vorkomme; Er hält die angewendete Reaction zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds nicht für beweisend und meint, es dürften Spuren von Chinonen die Reaction verursacht haben. Die Meinung Wurster's, dafs die Silberreduction durch lebende Zellen auf Wasserstoffhyperoxyd zurückzuführen sei, wird als ein Irrthum erklärt.

A. Hansen [5]) hat auf Grund der Anschauung, dafs das *Chlorophyll* ein Gemenge zweier Farbstoffe ist, welche mit Fett oder anderen ähnlichen Substanzen verbunden sei, ein Verfahren ersonnen, durch das es Ihm gelang, die beiden Farbstoffe rein darzustellen. Der Chlorophyllfarbstoff ist glänzend, schwarzgrün, amorph und giebt eine prachtvoll grüne, stark fluorescirende Lösung; der zweite Farbstoff ist gelb und wahrscheinlich mit dem der gelben Blüthen und etiolirten Blätter, sowie dem Carotin identisch.

W. Gilmour [6]) hat nachgewiesen, dafs der grüne Farbstoff im *grünen Euonymin* Chlorophyll ist, welches durch Kupfer verändert wurde.

G. Arcangeli [7]) hat zur Trennung der *Farbstoffe* der *grünen*

---

[1]) Botan. Centr. 1889, Nr. 15. — [2]) Marburg 1889. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 221. — [4]) JB. f. 1888, 2588. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 466. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 852. — [7]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 294.

Blätter anstatt Benzol, welches Kraus[1]) empfohlen hat, Petroleumäther verwendet und behauptet, damit bessere Resultate zu erzielen.

H. Molisch[2]) theilte einige Beobachtungen mit über den *Farbenwechsel anthokyan*haltiger *Blätter* bei rasch eintretendem Tode, welcher Wechsel besonders schön beim Eintauchen der Blätter von Perilla nankinensis, sowie der bunt gefärbten Coleusblätter in siedendes Wasser zu beobachten ist. Wichtig ist die Thatsache, dafs das Anthokyan nur dann eine Verfärbung erleidet, wenn es in chlorophyllreichen Zellen liegt, oder an solche grenzt. Da eine directe Beziehung zwischen Farbenwandlung und Chlorophyll nicht nachzuweisen ist, so mufs man eine indirecte Wirkung annehmen, insofern in chlorophyllreichen Zellen die Bedingungen für die Bildung jener alkalischen Substanzen besonders günstig sein müssen, welche den Farbenwechsel des Anthokyans bedingen.

Spectralanalytische Untersuchungen der *Blüthenfarben* hat N. J. C. Müller[3]) ausgeführt.

L. Claudel[4]) hat eine anatomische Studie über die *Farbstoffe* des *Spermoderms* bei den Angiospermen veröffentlicht.

W. Zopf[5]) theilte einige Beobachtungen über *Pilzfarbstoffe* mit. Im *Polyporus hispidus* kommt ein gelber, harzartiger, dem Gummiguttgelb ähnlicher Farbstoff vor, der als *Pilzgutti* bezeichnet wird. Die Fruchtkörper der *Telephoren* enthalten sehr schön gefärbte Stoffe, und zwar einen rothen Farbstoff, *Telephorsäure* genannt, und zwei gelbe Farbstoffe. Der zu den Polyporeen gehörige Schwamm *Trametes cinnabarina* enthält zwei schön gelbe Körper. In dem Spaltpilze *Bacterium egregium* ist ein gelbes Lipochrom enthalten.

G. Kraus[6]) hat in einer umfangreichen Abhandlung die *Grundlinien einer Physiologie des Gerbstoffes* behandelt; dazu wurden von M. Westermeyer[7]) einige Bemerkungen veröffentlicht.

F. Reinitzer[8]) bemerkt zur *Physiologie der Gerbstoffe*, dafs

---

[1]) JB. f. 1873, 154. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 291. — [3]) Daselbst, S. 520. — [4]) Compt. rend. 109, 238. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 291. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 435. — [7]) Daselbst, S. 596. — [8]) Daselbst 1889b, 292.

es doch zunächst nothwendig sei, den Begriff des Gerbstoffes festzustellen, da man jetzt Alles darunter begreift, was durch Eisenchlorid blau oder grün gefällt oder gefärbt wird. Es ist verfehlt, nach einer physiologischen Function des Gerbstoffes in den Pflanzen zu suchen, so lange man sich nicht auf die genauer untersuchten Gerbstoffe beschränkt. Dieser Fehler haftet auch den Untersuchungen von Kraus (oben) an, welcher für den vermeintlichen Gerbstoff Verhältnisse der Bildung und Wanderung fand, die denen für Kohlehydrate sehr ähnlich sind. Der Gedanke einer allgemeinen, für alle sogenannten Gerbstoffe geltenden Beziehung derselben zum Stoffwechsel der Pflanzen wird einer tieferen Erkenntniss weichen müssen und es wäre sehr zu wünschen, dafs die allgemeine Bezeichnung Gerbstoffe und Gerbsäuren sowohl aus der Pflanzenchemie und Physiologie, als aus der reinen Chemie verbannt und auf die technische Chemie und die Praxis, aus der sie gekommen, beschränkt würde.

W. Sonne und Fr. Kutscher[1]) haben die *Einwirkung von Luft und Wärme auf den Gerbstoff der Weidenrinde* studirt und sind zu folgendem Resultate gelangt: Der Weidenrindengerbstoff erleidet sowohl beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung ohne Volumverminderung, wie auch beim Concentriren derselben eine theilweise Zersetzung. Die Gröfse dieser Zersetzung hängt hauptsächlich von der Höhe der beim Erhitzen herrschenden Temperatur ab. Der Sauerstoff der Luft wirkt hierbei allerdings auch zersetzend ein, jedoch nur in geringem Grade, da auch beim Destilliren von Gerbstofflösungen im Kohlensäurestrome, sowie besonders beim Erhitzen derselben in Druckflaschen die erwähnte Zersetzung beobachtet wurde.

E. Schulze und E. Steiger[2]) haben nachgewiesen, dafs die differirenden Angaben über den *Lecithingehalt* der *Pflanzensamen*[3]) auf die verschiedenen Methoden zurückzuführen sind, welche zur Lecithinextraction angewendet wurden. Wird nämlich ein Pflanzensame mit Aether extrahirt und im Aetherextract der Phosphor-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889. 508. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 365. — [3]) JB. f. 1886, 1811.

gehalt bestimmt, so fällt das Resultat zu klein aus, denn man kann, nachdem die Samen mit Aether erschöpft sind, noch eine beträchtliche Menge von Lecithin durch Alkohol extrahiren. Sie haben daher die Samen zuerst mit Aether, dann mit siedendem Alkohol extrahirt, nach Verdunsten der Lösungsmittel den Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen, in der Schmelze die Phosphorsäure bestimmt und daraus die Lecithinmenge berechnet. Es wurden folgende Gehalte an Lecithin erhalten:

Lupinus luteus	1,55	Proc.
„ „	1,59	„
Vicia sativa	1,22	„
Soja hispida	1,64	„
Faba vulgaris	0,81	„
Triticum vulgare . . .	0,65	Proc.
Secale cereale	0,57	„
Hordeum distichon . .	0,74	„
Linum usitatissimum .	0,88	„

F. Marino Zuco[1]) hat in dem *Insectenpulver*, welches aus den Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium* besteht, ein *Paraffin* und ein höheres *Homologes* des *Cholesterins* von der Zusammensetzung $C_{28}H_{48}O$ nachgewiesen. Die letztere Verbindung schmilzt bei 83° und zeigt alle Reactionen des Cholesterins.

C. Tanret[2]) hat aus dem *Mutterkorn* einen neuen Stoff abgeschieden, den Er *Ergosterin* nennt. Dieses ist dem Cholesterin ähnlich; es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -114°$; es schmilzt bei 154° und hat die Formel $C_{26}H_{40}O . H_2O$. Bei der Behandlung mit Salpetersäure oder Salzsäure und Eisenchlorid giebt das Ergosterin dieselbe Reaction, wie das Cholesterin, dagegen ist die Reaction mit Schwefelsäure und Chloroform verschieden. Wenn man die Lösung des Ergosterins in Schwefelsäure mit Chloroform ausschüttelt, so bleibt das letztere fast farblos.

Arnaud[3]) hat den *Carotin*-Gehalt der Blätter verschiedener Pflanzen bestimmt und dabei bedeutende Abweichungen constatirt nach der Species, nach der Jahreszeit und dem Einflusse des Lichtes.

H. Immendorff[4]) hat Untersuchungen über das *Carotin* angestellt; nach denselben ist es der einzige gelbe Bestandtheil

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [4] **5** a, 527. — [2]) Chem. Centr. 1889 a, 421 — [3]) Compt. rend. **109**, 911. — [4]) Landw. Jahrb. **18**, 507.

des normalen *Chlorophyll*korns und tritt darin stets auf. Das Carotin bildet sich schon im Dunkeln im Etiolinkorn und kommt in demselben zugleich mit einem zweiten gelben Farbstoff vor, der nach seinem spectroskopischen Verhalten dem grünen Farbstoff der Blätter sehr nahe steht. Das Carotin ist die Ursache der herbstlichen Gelbfärbung der Blätter. Am Schlusse Seiner Abhandlung unterzieht Immendorff noch einige der bisherigen Arbeiten über Chlorophyll einer Kritik.

C. A. Crampton [1]) hat die *Borsäure* als *Bestandtheil* der *Pflanzen* nachgewiesen. Nachdem von Ihm und Anderen [2]) Borsäure in verschiedenen Weinsorten gefunden worden, untersuchte Er die Asche anderer Pflanzen. Er fand Borsäure in der Asche der verschiedenen Theile des Pfirsichbaumes und der Wassermelone, dagegen enthielten die Aschen von Aepfeln, Zuckerrüben und Zuckerrohr keine Borsäure. Crampton ist der Meinung, daſs die Borsäure in den Pflanzen viel mehr verbreitet ist, als man annimmt und Er hält es daher für nöthig, bei der Analyse von Pflanzenaschen auch auf die Borsäure Rücksicht zu nehmen.

A. F. Renard [2]) hält dafür, daſs die in vielen *Pflanzen*, welche in *Belgien* gewachsen sind, nachgewiesene *Borsäure* ihren Ursprung in dem Turmalin hat, welcher in den Gesteinen des Landes sehr verbreitet vorkommt.

J. Pohl [3]) hat die *Fällbarkeit colloïder Kohlenhydrate durch Salze* studirt und theilt dieselben auf Grund der gemachten Beobachtungen in vier Gruppen ein: Gruppe A. Durch Sättigen mit Neutralsalzen überhaupt nicht fällbar: *Gummi arabicum*, *arabinsaures Natrium*. Gruppe B. Durch Sättigen mit Ammonsulfat fällbar: *Traganthschleim*, *Althäaschleim*, *Leinsamenschleim*, *Cydoniaschleim*. Gruppe C. Durch Sättigen mit Ammonsulfat, Ammonphosphat und Kaliumacetat fällbar: *Carragheenschleim*. Gruppe D. Durch Sättigen mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat und Ammonphosphat fällbar: *lösliche Stärke*, *Lichenstärke*, *Dextrin*, *Salepschleim*, *Pectin*. Damit ist ein Verfahren zur Reindarstellung,

---

[1]) Ber. 1889, 1072; Am. Chem. J. 11, 227. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 18, 49. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 151.

Trennung und Untersuchung dieser Körper gegeben. Durch Detailuntersuchungen hat Pohl noch Folgendes constatirt: Der Traganth enthält ein Kohlenhydrat sui generis, das sich vom Arabin, abgesehen von seiner geringen Löslichkeit, durch seine Fällbarkeit mit Ammonsulfat unterscheidet. Der Cydoniaschleim ist als ein Gemenge eines der Cellulose nahestehenden Körpers mit einem Kohlenhydrate aufzufassen, das dem Traganthschleim sehr nahe steht oder mit ihm geradezu identisch ist. — Die geschilderten Fällungen führt Pohl darauf zurück, daſs in Folge des gröſseren Wasserattractionsvermögens der Salze diese den colloïden Stoffen das Lösungsmittel entziehen und dadurch ihre Ausfällung bedingen. Die einzelnen Kohlenhydrate erfordern zur Fällung verschiedene Concentration der Salzlösung, was offenbar von ihrer Molekulargröſse abhängt. Durch fractionirte Fällung des Salepschleims mit Magnesiumsulfat wurden zwei als α- und β-Schleim bezeichnete Körper erhalten.

W. Maxwell[1]) hat einen Beitrag zur Kenntniſs der *löslichen Kohlenhydrate der Leguminosensamen* geliefert. Er hat in den Samen von *Faba vulgaris*, *Vicia sativa* und *Pisum sativum* Rohrzucker und eine Substanz nachgewiesen, welche nach ihren Eigenschaften als ein *Galactan* anzusehen ist. Nach quantitativen Bestimmungen beträgt die Menge der löslichen Kohlenhydrate, als $C_6H_{10}O_5$ berechnet, für Faba vulgar. 4,227, für Vicia sativa 4,851 und für Pisum sativum 6,218 Proc.

E. Schulze und E. Steiger[2]) haben in *Rothklee*- und *Luzerne*-Pflanzen ein *Kohlenhydrat* nachgewiesen, welches in Wasser und kalter, verdünnter Kalilauge unlöslich ist und *Schleimsäure* liefert; es ist wahrscheinlich, daſs sich bei der Behandlung dieses Kohlenhydrates mit verdünnter Schwefelsäure zunächst Galactose bildet, die dann unter der Einwirkung von Salpetersäure Schleimsäure liefert.

E. Schulze[3]) hat ferner die *Bildung von Rohrzucker in etiolirten Keimpflanzen* und zwar von *Lupinus luteus* nachgewiesen.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 36, 15. — [2]) Daselbst, S. 9. — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 694.

A. Marcacci[1]) hat in den *Samen* einiger *Getreidearten* *Saccharose* nachgewiesen. Die Menge dieses Zuckers beträgt im Mais 1,1 Proc. Marcacci ist der Meinung, dafs diesem Zuckergehalt nach mehreren Richtungen Bedeutung zukomme, z. B. bei der Keimung der Samen und bei der Brotgährung.

Ein Aufsatz: Ueber das Vorkommen und den Ursprung der *Raffinose* in *Melassen* und *Zuckerproducten* fafst die bezüglichen Publicationen von v. Lippmann, A. Herzfeld, Cech, Beythien, Parcus und Tollens[2]) zusammen.

E. O. v. Lippmann[3]) hält Seine[4]) Angaben über das Vorkommen der *Raffinose* in der *Rübe* gegenüber gemachten Einwendungen aufrecht und zeigt, dafs die Raffinose nicht durch Einwirkung von Alkali auf Rohrzucker gebildet werden könne.

W. Hoffmeister[5]) hat ein neues Verfahren zur Bestimmung der *Rohfaser* beschrieben und die nach demselben dargestellte *Cellulose* genau untersucht.

G. Lange[6]) hat aus Buchen-, Eichen- und Tannenholz *Lignin* dargestellt und dasselbe einer Schmelzung mit Aetzkali bei 185° unterworfen; dabei wurden erhalten: Cellulose, *Ligninsäure*, Ameisensäure, Essigsäure, Spuren von höheren Fettsäuren, Oxalsäure, Brenzcatechin, Protocatechusäure, Ammoniak nebst Spuren höherer Säuren. Die Ligninsäuren sind stickstofffrei; es ist bis jetzt nicht gelungen, ihr Molekulargewicht, sowie Anhaltspunkte über ihre Constitution zu ermitteln.

J. Ogle[7]) hat eine Analyse vom *Traganth* ausgeführt; Er fand in 100 Thln.:

Wasser	18,92	Asche	2,75
Lösliches Gummi . . .	35,94	Unlösliches	42,39

R. W. Bauer[8]) hat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus *Laminariaschleim* *Dextrosehydrat* erhalten.

L. Mangin[9]) beschrieb ein Verfahren zum Nachweise der *Pectinstoffe* in den Pflanzen.

---

1) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 266. — 2) Biederm. Centr. 18, 856. — 3) Chem. Centr. 1889a, 272. — 4) JB. f. 1885, 1753. — 5) Biederm. Centr. 18, 324; Landw. Jahrb. 18, 767. — 6) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 15, 217. — 7) Pharm. J. Trans. [3] 20, 3. — 8) Ber. 1889, 618. — 9) Compt. rend. 109, 579.

J. H. Maiden[1]) hat durch vergleichende Untersuchung festgestellt, in welchen Eigenschaften das *Sterculiagummi* mit dem *Traganth* übereinstimmt und in welchen Eigenschaften es von demselben abweicht.

L. Daniel[2]) hat gefunden, dafs *Inulin* in grofser Menge in den *Blüthenköpfen* zahlreicher *Compositen* vorkommt, namentlich in allen, welche der Gruppe der Cynarocephalen angehören. Das Inulin in den Compositenköpfen ist ein Reservestoff von kurzer Dauer, welcher gänzlich zur Entwickelung des Ovariums und Embryo's verbraucht wird.

E. Paternò[3]) bekämpft die Ansichten Daccomo's[4]) über die Constitution der *Filixsäure*; Er ist der Meinung, dafs bis jetzt nichts über die Constitution dieser Säure bekannt sei, und hält es für wünschenswerth, das Studium derselben mit gröfserer Sorgfalt zu wiederholen.

H. Schiff[5]) hat einen Aufsatz über die *Constitution* der *Filixsäure*[4]) veröffentlicht; Er kommt zu der Ansicht, dafs die Filixsäure weder eine Säure, noch ein Derivat eines Dioxynaphtochinons sei, sondern *Butyrophloroglucylallylketon*.

D. Hooper[6]) hat die *Gymnemasäure*[7]) neuerdings dargestellt und nebst einigen Salzen die Säure analysirt; die Resultate führen zu der Formel $C_{32}H_{55}O_{12}$. Es gelang nicht, die Säure oder deren Salze krystallisirt zu erhalten; sie ist ein Glycosid und wird durch Säuren gespalten.

W. H. Greene und S. C. Hooker[8]) haben die von P. Sadtler und W. L. Rowland[9]) aus dem *Bethabarraholz* dargestellte krystallisirte Substanz näher untersucht und deren Identität mit der *Lapachosäure*[10]) nachgewiesen.

J. Amann[11]) hat aus *Leptotrichum glaucescens* eine krystallisirte Säure erhalten, die Er *Leptotrichumsäure* nennt.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 381. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 443. — [3]) Ber. 1889, 463; Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 144. — [4]) JB. f. 1888, 2359. — [5]) Ann. Chem. 253, 336; Accad. dei Lincei Rend. [4] 5c, 461. — [6]) Chem. News 59, 159; Monit. scientif. [4] 3, 1078. — [7]) JB. f. 1888, 2373. — [8]) Am. Chem J. 11, 267. — [9]) JB. f. 1881, 1336. — [10]) JB. f. 1882, 973. — [11]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 6.

A. B. Griffiths[1]) hat in einigen zu den *Liliaceen* gehörigen Pflanzen, so in der *Tulpe*, *Hyacinthe*, *Salicylsäure* nachgewiesen.

C. Pomeranz[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über das *Methysticin* fortgesetzt und ist zu folgenden Resultaten gekommen: Das Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, ist der Methylester der *Methysticinsäure*, $C_{14}H_{12}O_5$; diese ist, da sie bei der Oxydation Piperonylsäure liefert, ein Derivat des Methylenäthers vom Brenzcatechin, in welchem ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch die Seitenkette $C_7H_7O_3$ ersetzt ist, und zwar an derselben Stelle, welche die Carboxylgruppe in der Piperonylsäure resp. in der Protocatechusäure einnimmt. Da ferner die Methysticinsäure leicht 1 Mol. CO_2 abspaltet und sich dadurch in das *Methysticol*, $C_{13}H_{12}O_3$, umwandelt, welches mit Phenylhydrazin ein Hydrazid liefert, so gehören von den drei Sauerstoffatomen der Seitenkette zwei einer Carboxylgruppe an, während das dritte als Carbonylsauerstoff darin enthalten ist. Methysticinsäure und Methysticin zeigen im chemischen Verhalten Analogie mit den β-Ketonsäuren und deren Estern, man könnte danach die Methysticinsäure als *Piperinylessigsäure* auffassen. — Nölting und Kopp[4]) geben an, bei der Oxydation des Methysticins Benzoësäure erhalten zu haben, dies gelang Pomeranz jedoch bei Wiederholung der betreffenden Versuche nicht.

P. C. Plugge[5]) hat Seine[6]) Untersuchungen über die Verbreitung des *Andromedotoxins* in der Familie der *Ericaceen* fortgesetzt. Es enthalten Andromedotoxin: *Andromeda Japonica*, *A. polifolia*, *A. Catesbaei*, *A. Calyculata*, *A. polifolia angustifolia*, *Rhododendron ponticum*, *Rh. chrysanthum*, *Rh. hybridum*, *Azalea indica*, *Rhododendron maximum*, *Kalmia latifolia*. Frei von Andromedotoxin sind: *Rhododendron hirsutum*, *Ledum palustre*, *Clethra arborea*, *Cl. alnifolia*, *Arctostaphyllos officinalis*, *Chimaphila umbellata*, *Oxydendron arboreum* und *Gaultheria procumbens*.

E. Wrampelmeyer[7]) hat versucht, das *Avenin* aus dem *Hafer* darzustellen; es gelang Ihm nicht, dieses oder ein anderes Alkaloïd zu erhalten und Er zweifelt deshalb an der Existenz des Avenins[8]).

[1]) Chem. Centr. 1889b, 466. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 783 — [3]) JB. f. 1888, 2362. — [4]) JB. f. 1874, 912. — [5]) Arch. Pharm. [3] 27, 164. — [6]) JB. f. 1885, 1801. — [7]) Landw. Vers.-Stat. 36, 299. — [8]) Ueber Aveneïn vgl. JB. f. 1879, 910.

C. Schall und Chr. Dralle[1]) haben weitere Studien über das *Brasilin*[2]) veröffentlicht. Zunächst wurde nach Raoult[3]) das Molekulargewicht des *Brasilintetramethyläthers* bestimmt, welchem die Formel $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$ zukommt. Dieser, wie der Trimethyläther zeigen neben den Acetylverbindungen die phenolartige Natur der vier Brasilinsauerstoffatome. Es ist gelungen, zwei *Monobrombrasiline* wahrscheinlich zu machen, ein schön krystallisirtes *Dibrombrasilin* und ein neues isomeres *Tribrombrasilin* darzustellen. Alle diese Körper sind ungefärbt, sobald aber abspaltbares Brom in den Brasilinkern eintritt, entstehen gefärbte Derivate. Ueberdies wurde eine Reihe höher bromirter Brasiline entdeckt, welche durch directe Bromirung aus Brasilin in Eisessig entstehen; sie geben einen grofsen Theil ihres Broms an verdünntes Ammon, beim Erwärmen, ferner bei der Reduction in saurer wie alkalischer Lösung ab und krystallisiren mit Krystallessigsäure, welche sie theils beim Stehen an der Luft, theils beim Erwärmen abgeben. *Hexa*- und *Octobrombrasileïn* sind bezüglich der Zusammensetzung sicher gestellt, weniger das *Tetra*- und *Nonobrombrasileïn.* Die meisten dieser Derivate scheinen sich von einem Tribrombrasilin abzuleiten, an dessen Stelle aber bei der Reduction nur Tribrombrasileïn oder eine ähnliche Substanz auftritt. Während die ursprünglichen Brombrasileïne sich bisher ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren liefsen, sofern man von Aethylenperchlorid absieht, das mit Erfolg für das Hexaproduct verwendet wurde, geschieht dies mit Leichtigkeit bei den Acetylreductionsproducten der letzteren Art Körper. Der Tetramethyläther liefert ein ähnliches, Brom abspaltendes Tetrabromproduct, das aber Erwärmung bis auf 137° ohne Zersetzung verträgt. Beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische Brasilinlösung wurde eine bei 271° schmelzende Verbindung von sauren Eigenschaften erhalten, welcher nach der Elementaranalyse die Formel $C_{20}H_{14}O_9$, oder vielleicht noch besser die Formel $C_{16}H_{10}O_7$ zukommt; aufser dieser Verbindung entsteht wahrscheinlich noch Orthoparadioxybenzoësäure. — Bei der Reduction der *Brasileïn*

1) Ber. 1889, 1547. — 2) Vgl. JB. f. 1888, 2302. — 3) JB. f. 1885, 41 f.

in saurer Lösung entstehen leukoartige Verbindungen, in alkalischer Lösung mit Zinkstaub brasilinartige Körper, wenn nicht Brasilin. Es wurde nachgewiesen, dafs vier Acetylgruppen (wenn nicht Anlagerung von einem Molekül Essigsäureanhydrid an zwei Moleküle Triacetylbrasileïn bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid stattfindet) eintreten; bei der Acetylirung des Erdmann-Schulze'schen[1]) Brasileïns bei Anwendung von Acetylchlorid bildet sich Triacetylbrasileïn, welches mit zwei Molekülen Krystallessigsäure krystallisirt, die durch Auskochen mit Wasser entfernt werden.

E. M. Arndt[2]) hat aus der *Brechwurzel* eine *flüchtige Base* abgeschieden, deren salzsaures Salz in Octaëdern krystallisirt, die fluoresciren. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, mit Kaliumquecksilberjodid einen weifsen, mit Nefsler's Reagens einen gelbrothen und mit Jodlösung einen amorphen, rothbraunen Niederschlag.

E. Claasen[3]) hat aus der *Cephalanthusrinde* einen amorphen Bitterstoff abgeschieden, den Er *Cephalanthin* nennt.

Maquenne[4]) hat durch eine Untersuchung des *Fucusols*[5]) festgestellt, dafs dasselbe ein Gemenge von *Furfurol* und *Methylfurfurol* ist und von dem letzteren 1 Thl. auf 10 Thle. des ersteren enthält.

K. Bieler und B. Tollens[6]) machen darauf aufmerksam, dafs Sie früher als Maquenne[4]) die Resultate einer Untersuchung über *Fucusol* veröffentlicht haben, welche zeigen, dafs dasselbe ein Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol ist.

F. B. Ahrens[7]) hat aus der *Mandragorawurzel* zwei *Alkaloïde* dargestellt, welche Er für Isomere der Belladonnaalkaloïde hält; das eine davon, für welches der Name *Mandragorin* vorgeschlagen wird, ist genauer untersucht. Beiden Alkaloïden kommt mydriatische Wirkung zu.

---

[1]) JB. f. 1887, 2722. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 433. — [3]) Daselbst 1889b, 258. — [4]) Compt. rend. 109, 571. — [5]) JB. f. 1871, 594. — [6]) Ber. 1889, 3062. — [7]) Ann. Chem. 251, 312.

H. W. Bettink[1]) hat aus der Wurzel von *Ophioxylon serpentinum* einen krytallisirten Körper erhalten, den Er *Ophioxylin* nennt; derselbe scheint der wirksame Bestandtheil der Wurzel zu sein und ist nach der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ zusammengesetzt. Da beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalingeruch auftritt, so dürfte eine aromatische Verbindung vorliegen.

M. Arnaud[2]) hat die giftige Substanz aus den Samen von *Strophantus glabre* im krystallisirten Zustande abgeschieden und deren Identität mit dem *Ouabaïn*[3]) nachgewiesen.

F. Schütt[4]) machte weitere[5]) Mittheilungen über das *Phykoërythrin*, welche sich auf die Fluorescenzerscheinungen, die Löslichkeit und Fällbarkeit dieses Körpers beziehen.

C. Timiriazeff[6]) hat in *etiolirten Pflanzen* das *Protophyllin*[7]) nachgewiesen.

W. R. Dunstan[8]) hat aus dem Holze von *Celtis reticulosa* durch Destillation *Skatol* abgeschieden und damit zum ersten Male das Vorkommen dieses Körpers im Pflanzenreiche nachgewiesen.

D. Takahashi[9]) hat aus der Wurzel von *Scutellaria lanceolaria* einen phenolartigen Körper, das *Scutellarin* abgeschieden, dem nach der Elementaranalyse die Formel $C_{10}H_8O_3$ zukommt.

Arnaud[10]) hat aus der Frucht von *Tanghinia venenifera* einen krystallisirten Körper dargestellt, den Er *Tanghinin* nennt. Das Tanghinin ist im Wasser sehr schwer, in Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht löslich, es ist linksdrehend; bei der Behandlung mit verdünnten Säuren wird es gespalten in einen harzigen Körper und eine sehr bitter schmeckende Substanz. Die Elementaranalyse ergab für 100 Thle. 65,75 C, 8,19 H und 26,07 O. Das Tanghinin ist ein heftiges Herzgift.

A. W. Gerrard und W. H. Symons[11]) haben das aus *Ulex*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 319. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 51, 10. — [3]) JB. f. 1888, 2378. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 21. — [5]) JB. f. 1888, 2363. — [6]) Compt. rend. 109, 414. — [7]) JB. f. 1886, 1807. — [8]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 1010; Chem. News 59, 201; Lond. R. Soc. Proc. 46, 211. — [9]) Chem. Centr. 1889b, 100. — [10]) Compt. rend. 108, 1255. — [11]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 1029.

Europaeus dargestellte *Ulexin* untersucht. Dasselbe ist eine starke Base, fällt Chinin, Strychnin und Cocaïn aus den Lösungen ihrer Salze, es löst sich sowohl in concentrirter Salpetersäure als in concentrirter Schwefelsäure zu farbloser Flüssigkeit auf, durch Eisenchlorid wird es roth gefärbt. Die Lösung in Chloroform wird durch Brom weifs gefällt. Nach der Elementaranalyse kommt ihm die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zu. Aufser der Bromverbindung wurde auch das Platindoppelsalz untersucht. Durch Kochen des Ulexins mit alkalischer Permanganatlösung werden $^2/_3$ des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten; bei der Reinigung des rohen Körpers wurde in den Mutterlaugen noch ein zweites Alkaloïd aufgefunden.

R. Hartig und R. Weber[1]) haben ein umfangreiches Werk über das *Holz der Rothbuche* veröffentlicht.

Gemäfs einer Notiz von F. H. Bowman[2]) über die Chemie der *Baumwollfaser* kommt letzterer resp. der darin anzunehmenden *Cellulose* nicht, wie allgemein angenommen, die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu, sondern dieselbe ist ein Gemisch von verschieden zusammengesetzten Substanzen, denen nur zum Theil jene Zusammensetzung eigen ist. Dieselben scheinen zwar im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome (C_6) im Molekül zu besitzen, allein das Verhältnifs von Wasserstoff zu Sauerstoff ist ein verschiedenes. Auch kommt als allerdings unwesentliches Moment der verschiedene Wassergehalt der verschiedenen Sorten Fasern hinzu und endlich constatirte Er, dafs die letzteren bis 1 Proc. Mineralsubtanz als integrirenden Bestandtheil enthalten. Auch machte Er auf den verschiedenen Gehalt der Faser an Oel, Fett und Wachs aufmerksam.

C. F. Cross und E. J. Bevan[3]) haben die *Faser* und *Cuticularsubstanz* des *Flachses* untersucht. Die reine Flachsfaser ist eine Verbindung von *Cellulose* mit 5 bis 10 Proc. Pektinstoffen. Durch Behandlung mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 wurden erhalten: Schleimsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und Oxycellulose.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 370; Biederm. Centr. 18, 552. — [2]) Rep. Brit. Assoc. 1888, 641. — [3]) Chem. News 59, 135.

Reine gebleichte Leinenfaser lieferte bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Oxycellulose, Oxalsäure und ein Kohlenhydrat von alkoholisch-aldehydischem Typus. Aus der Cuticularsubstanz wurde durch Alkohol extrahirt ein Wachs, die Verbindung von einem *Alkohol* der Formel $C_{23}H_{48}O$ und einem Ketonharz, eine in Wasser lösliche Lignocellulose, sowie ein zweites Wachs, das einen Alkohol vom Schmelzpunkt 74° enthält und ein grünes, noch näher zu untersuchendes Oel.

C. F. Cross und E. J. Bevan[1]) haben auf die *Constitution der Jutefaser*[2]) bezügliche Untersuchungen ausgeführt; Sie fassen Ihre Resultat ein folgende Sätze zusammen: 1. Die Jutefaser besteht aus einer Verbindung von Cellulose und *Nichtcellulose*, welcher die empirische Formel $C_{12}H_{18}O_9$ zukommt; sie hat den allgemeinen chemischen Charakter der Cellulosen, widersteht der Hydrolyse und bildet explosive Nitrate, deren höchstes ein Tetranitrat ist. 2. Die Nichtcellulose enthält a) ein *Keton*, $C_{18}H_{18}O_{10}$, welches bei der Einwirkung von Chlor Mairogallol liefert, b) Furfurol, c) einen Essigsäurerest; das Molekularverhältnifs ist a_2, b_6, c_5 $= C_{76}H_{80}O_{37}$. 3. Die *Lignocellulosen* in den frühen Wachsthumsperioden sind nach diesem Typus zusammengesetzt, die wahren Hölzer scheinen von complicirterer Zusammensetzung zu sein.

E. Gatellier und L. L'Hote[3]) haben Studien über den *Klebergehalt des Getreides* gemacht, aus denen hervorgeht, dafs derselbe abhängt von der vorausgegangenen Ernte, vom Dünger, mit einem Worte vom Stickstoffgehalte des Bodens, von der Species des Samens, und dafs man beim Einhalten geeigneter Bedingungen sowohl reichen Ertrag an Getreide als reichen Klebergehalt desselben erzielen kann.

J. Just und H. Heine[4]) haben *mehlige* und *glasige Gerste* untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt: Die glasigen Körner sind specifisch schwerer, als die mehligen, eine Folge von etwas höherem Aschegehalt, dem anatomischen Bau und der Art der stofflichen Einlagerung, letztere zum Theil bedingt

---

1) Chem. Soc. J. 55, 199. — 2) Vgl. JB. f. 1888, 2326. — 3) Compt. rend. 108, 859, 1018, 1064. — 4) Landw. Vers.-Stat. 36, 269.

durch reichlichere Protoplasmamengen, aber nicht im Sinne der gewöhnlichen Praxis; diese Verhältnisse gelten nur für die verschieden ausgebildeten Körner innerhalb derselben Sorte. Ein directer Schlufs aus dem Mehligkeitsgrade verschiedener Sorten läfst sich weder auf ihr Gewicht, noch auf ihren Aschegehalt, oder, was besonders zu betonen ist, auf ihren Stickstoffgehalt im Ganzen ziehen. Dasselbe gilt von der Keimungsenergie und der Keimfähigkeit. — Bei diesem immerhin ungleichen Verhalten der glasigen und mehligen Körner mufs es allerdings zur Erzielung eines gleichartigen Malzes für den Brauer wünschenswerth erscheinen, wenn das Rohmaterial möglichst gleichmäfsig ausgebildet ist. Namentlich die verschiedene Keimungsenergie der Mehl- und Glaskörner kann unter Umständen Verluste im Gefolge haben, die allerdings bei einer zweckentsprechenden Behandlung beim Einquellen und in der Führung der Keimung möglichst gering gemacht werden können.

E. Schulze[1]) hat in den *Samen* von *Vicia sativa Betaïn* und *Cholin* nachgewiesen.

Untersuchungen über das *Wachsthum der Kartoffel* hat A. Girard[2]) angestellt.

R. Firbas[3]) hat die *Basen* der *Triebe* von *Solanum tuberosum* einer erneuten Untersuchung unterzogen. Er erhielt ein krystallisirtes Product, das *Solanin*[4]), und ein amorphes, das *Solaneïn*; beide Glycoside liefern dieselben Spaltungsproducte, nämlich *Solanidin* und Zucker, aber in verschiedenen Verhältnissen; der Zucker ist von Dextrose verschieden. Für die Zerlegung des Solanins wird folgende Gleichung aufgestellt: $C_{52}H_{93}NO_{18} = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6 + 4H_2O$, und für diejenige des Solaneïns die nachstehende: $C_{52}H_{93}NO_{13} + H_2O = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6$.

A. Petermann[5]) berichtet über ausgedehnte Versuche, die Er angestellt hat und welche die *Chemie* und *Physiologie* der *Zuckerrübe* betreffen.

---

1) Ber. 1889, 1827. — 2) Compt. rend. 108, 602; Chem. Centr. 1889b, 597. — 3) Wien. Akad. Ber. 98 (IIb), 507. — 4) Vgl. JB. f. 1876, 829; f. 1888, 2585. — 5) Chem. Centr. 1889b, 1035.

E. Durin[1]) hat durch Untersuchungen über die Rolle des *Zuckers* und seine *Entstehung* während des *Wachsthums* der *Rübe* nachgewiesen, dafs, wenn man den Rüben die Bedingungen, unter denen sie Zucker bilden können, z. B. das Licht entzieht, diese den in ihrer Wurzel aufgespeicherten Zucker zu ihrem weiteren Wachsthume verbrauchen. — Bezüglich der Bildung von *Stärke* aus Saccharose glaubt Durin, dafs sich dabei zwei Moleküle $C_{12}H_{22}O_{11}$ in $C_{12}H_{20}O_{10} + C_{12}H_{24}O_{12}$ umwandeln. Ersteres Kohlenhydrat geht in Stärke über, während Glycose zur Athmung verbraucht wird.

J. Weisberg[2]) erbringt noch einige weitere[3]) Beweise zu seiner Behauptung, dafs die rechtsdrehenden Substanzen, welche in mit Alkohol ausgelaugten *Rüben* enthalten sind und welche beim Behandeln mit Schwefelsäure Arabinose liefern, *Pectinstoffe* sind.

E. O. v. Lippmann[4]) hat folgende *selteneren Bestandtheile* in der *Rübenasche* nachgewiesen: *Borsäure*, *Vanadin*, *Cäsium* und Kupfer.

Eine Untersuchung der Blätter, Stengel und der Frucht des *Paradiesapfels* hat N. Passerini[5]) ausgeführt.

Th. Omeis[6]) hat die Resultate von Studien über die *Entwickelung* der *Frucht* der *Heidelbeere*, sowie die Producte der *Gährung* des *Heidelbeersaftes* mitgetheilt.

R. Chodat und Ph. Chuit[7]) haben den *Lactucarius piperatus* untersucht. Sie fanden darin: Mannit, eine Fettsäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_2$, welche Sie *Lactarsäure* nennen, ferner eine harzige Substanz, das *Piperon*, welches dem Pilze seinen scharfen Geschmack verleiht. Dieses Piperon ist stickstofffrei und enthält nach der Elementaranalyse 70,77 Proc. C und 8,64 Proc. H. In der durch Auspressen des Pilzes gewonnenen Flüssigkeit wurden nachgewiesen: Eiweifs, Bernsteinsäure und ein die Fehling'sche Lösung reducirender Körper, der nicht

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 370. — [2]) Chem.-Zeitg. 1889, 2. — [3]) Vgl. daselbst 1888, 335. — [4]) Chem. Centr. 1889 a, 222. — [5]) Staz. sperim. agrar. 17, 293. — [6]) Chem. Centr. 1889 b, 598. — [7]) Arch. ph. nat. [3] 21, 385.

im reinen Zustande erhalten werden konnte. Den Genufs des Pilzes, wenn er mit Wasser gekocht wurde, halten Chodat und Chuit für ganz unbedenklich.

A. Pizzi[1]) veröffentlicht die Resultate einer Analyse von *Morchella esculenta*. Er fand in 100 Thln.:

Wasser	89,070
Fett	0,266
Eiweifskörper	2,390
Andere stickstoffhaltige Substanzen	1,203
Nicht stickstoffhaltige Substanzen	5,729
Asche	1,342

Die Analyse der Rohasche ergab:

Kohle	1,407	Fe_2O_3	6,684
Sand	8,312	SiO_2	6,273
K_2O	20,222	P_2O_5	22,816
Na_2O	7,841	SO_3	8,520
MgO	2,400	CO_2	2,416
CaO	3,924	Cl	4,152
Al_2O_3	3,120		

Von 100 Thln. des vorhandenen Eiweifses sind 10,322 verdaulich, 89,678 unverdaulich.

A. Pizzi[2]) hat zwei Arten von *Trüffeln*, und zwar *Tuber magnutum* und *Tuber melanosporum* analysirt. Er fand in 100 Thln.:

	Tuber magnat.	Tuber melanosp.
Wasser	78,592	74,954
Fett	0,471	0,827
Eiweifsstoffe	6,031	6,237
Andere stickstoffhaltige Substanzen	2,492	2,616
Nicht stickstoffhaltige Substanzen	10,610	13,777
Asche	1,800	2,089

Die Rohasche zeigte folgende procentische Zusammensetzung:

Kohle	3,472	2,355
Sand	1,176	6,181
K_2O	26,587	28,090
Na_2O	11,490	9,133
MgO	2,174	2,904

---

[1]) Staz. sperim. agrar. **17**, 167. — [2]) Daselbst **16**, 737.

	Tuber magnat.	Tuber melanosp.
CaO	1,769	1,399
Al_2O_3	6,879	5,275
Fe_2O_3	2,525	2,254
SiO_2	1,063	1,314
P_2O_5	33,180	34,646
SO_3	4,181	3,013
CO_2	2,659	1,476
Cl	0,729	Spur
Von 100 Thln. des vorhandenen Eiweifses		
werden verdaut	53,641	46,358
werden nicht verdaut	47,717	52,282

Zopf[1]) beschreibt einen *Nematoden fangenden Schimmelpilz*: *Arthrobotrys oligospora*.

E. Bourquelot[2]) hat bei der Untersuchung von *Pilzen* auf Körper der *Zuckergruppe* Folgendes constatirt: *Lactucarius vellereus*, *L. turpis*, *L. piperatus*, *L. pyrogallus*, *L. controversus*, *L. torminosus*, *L. subdulcis*, *L. pallidus* und *Boletus aurantiacus* enthielten, wenn sie zuerst langsam an der Luft und dann bei 50 bis 60° getrocknet wurden, *Mannit*, dagegen gelang es nicht, aus ihnen einen optisch activen Zucker abzuscheiden. Als frisch gesammelter *Lactucarius piperatus* und *Boletus aurantiacus* mit heifsem Wasser extrahirt wurden, ergab sich ein Gehalt an *Trehalose* neben Mannit. Die Pilze scheinen daher während des Trocknens den Zucker aufzubrauchen.

K. Fritsch[3]) hat Beiträge zur chemischen Kenntnifs der *Basidiomyceten* geliefert. Er untersuchte *Boletus edulis*, *Polysaccum pisocarpium* und *Cantharellus cibarius*.

E. Mach und K. Portele[4]) haben den Gehalt an *stickstoffhaltigen Substanzen* in *Trauben* aus St. Michele, sowie im Moste und Weine bestimmt.

E. v. Wolff[5]) hat die *Aschebestandtheile der Weinrebe* untersucht. Er fand für 1000 Thle.:

---

[1]) Biederm. Centr. 18, 569. — [2]) Compt. rend. 108, 568. — [3]) Arch. Pharm. [3] 27, 193. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 36, 373. — [5]) Chem. Centr. 1889 b, 144.

	Beeren	Holz	Trester	Kämme
Wasser	830,00	550,00	650,00	630,00
N	1,70	4,10	—	5,60
Asche	8,80	12,70	36,70	21,20
K_2O	5,00	4,10	17,20	10,90
Na_2O	0,10	1,30	0,20	0,80
CaO	1,00	4,00	4,00	2,70
MgO	0,40	0,70	1,50	0,70
P_2O_5	1,40	1,40	4,60	1,80
SO_3	0,50	0,50	1,80	1,70
SiO_2	0,30	0,30	3,80	0,80
Cl	0,10	0,10	0,20	0,30

M. Zecchini[1]) hat *Trauben* und *Wein*, welche von mit Kupferpräparaten behandelten Weinstöcken herstammten, auf *Kupfer* untersucht. Er fand 0,0055 g Kupfer in 1 kg Trauben und Spuren bis 0,0001 g Kupfer im Liter Wein.

M. H. Joulie[2]) besprach die bei der chemischen Behandlung der *Krankheiten des Weinstockes*, welche durch Cryptogamen verursacht sind, bisher mit Erfolg angewendeten Mittel. Daraufhin theilte A. B. Griffiths[3]) die Resultate mit, welche Er bei der Behandlung der durch *Cryptogamen verursachten Krankheiten* der Pflanzen erzielt hat.

M. Hayduck[4]) hat aus dem *Hopfen* nach einem besonderen Verfahren drei verschiedene *Harze* abgeschieden, die Er α-, β-, γ-Harz nennt und beschreibt. Die krystallisirende *Hopfenbittersäure*[5]) stellte Er sowohl aus Lupulin, als aus Hopfenzapfen dar und bestätigte Bungener's[6]) Angaben über dieselbe. Das Harz aus dem ätherischen Hopfenöle gleicht dem α-Harz, es entsteht wahrscheinlich durch Verharzung des Oeles, ebenso wie β- und γ-Harz aus der Hopfenbittersäure. Für die Brauerei haben nur das α- und β-Harz Bedeutung, sie ertheilen dem *Biere* den bitteren Geschmack und hemmen die Spaltpilzgährungen. Durch wässerige Extraction gehen die durch Kochen veränderten Weichharze und γ-Harz in Lösung, aber der Hopfen wird nur schwierig

---

1) Staz. sperim. agrar. 16, 73. — 2) Bull. soc. chim. [3] 2, 280. — 3) Daselbst, S. 667. — 4) Chem. Centr. 1889a, 20. — 5) JB. f. 1888, 2350. — 6) JB. f. 1886, 1819.

erschöpft. Im fertigen Biere sind Modificationen des α- und
Harzes neben unverändertem α-Harz enthalten, sie bilden die wir
samen Harzbestandtheile des *Bieres*. Die bei der *Gährung* sta
findende Ausscheidung, welche Harzdecke genannt wird, beste
aus Hopfenharzen und Verbindungen von Eiweifskörpern m
Gerbsäure. Ein wässeriger Hopfenauszug hemmt die Gährthäti
keit der Hefe nicht, wohl aber jene des Milchsäurefermentes, d
Buttersäurefermentes und der Fäulnifsbacterien; Essigbacteri
und Kahmpilz werden nicht beeinträchtigt.

W. Johnstone[1]) hat 13 Sorten von *Pfeffer* aus verschi
denen Productionsgebieten analysirt. Er theilt die Ergebnis
der Analysen mit, beschreibt die angewendeten Methoden u
giebt an, dafs in allen untersuchten Sorten von 0,21 bis 0,77 Pr
Piperidin enthalten waren, welches man bisher noch nicht
Bestandtheil des Pfeffers kannte.

A. Meyer[2]) findet den *Sitz der scharf schmeckenden Substa
im spanischen Pfeffer* in den Placenten der Frucht. Nach ein
quantitativen Bestimmung enthält die Placenta 0,9 Proc. *Ca
sicin*, was, auf die ganze Frucht berechnet, 0,02 Proc. ausmac

W. R. Dunstan[3]) hat die Samen von *Gaertnera vagina*
welche *Mussänder-Kaffee* genannt werden, untersucht und dar
weder Caffeïn, noch ein anderes Alkaloïd gefunden.

D. Hooper[4]) hat den *Gerbsäuregehalt* zahlreicher *The*
Sorten bestimmt.

K. B. Lehmann und R. Mori[5]) haben Untersuchung
über die *Giftigkeit* und die *Entgiftung* der *Samen* von *Agrostemm
Githago* angestellt. Diese Samen, welche 6,56 Proc. *Saponin* en
halten, sind für alle Hausthiere, mit Ausnahme der Nager, e
gefährliches Gift. Beim Menschen genügen 3 bis 5 g, um ei
leichte Intoxication zu erzeugen. Das Entgiften der Samen g
lingt durch gelindes Rösten in einer eisernen Pfanne. Das Rös
product ist ungiftig, enthält 16,96 Proc. Eiweifs, 7,61 Proc. Fe

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 481. — [2]) Daselbst, S. 435. — [3]) Pharm.
Trans. [3] 20, 381. — [4]) Chem. News 60, 311. — [5]) Zeitschr. ange
Chem. 1889, 408; Chem. Centr. 1889, 338.

56,92 Proc. Stärke, 9,53 Proc. Cellulose, 4,73 Proc. Wasser und 2,6 Proc. Asche. Es würde sich als Kraftfutter eignen und könnte auch im Nothfalle als Beimischung zum Mehle dienen.

W. Bettink[1]) hat in dem Milchsafte von *Antiaris toxicaria* aufser dem *Antiarin*[2]) noch zwei giftige Körper gefunden, die Er *Oepaïn* und *Toxicarin* nennt.

E. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen[3]) haben einige Mittheilungen über das *Secret der Araucarien* gemacht. Durch Destillation dieses Secretes mit Wasserdampf wird ein rechtsdrehendes ätherisches Oel abgeschieden, das nach der Rectification links dreht. Die Menge des Gummi variirt bedeutend und betrug bei mehreren Untersuchungen von 28 bis zu 92 Proc. Aufserdem enthält das Secret meist etwas Zucker und ein sprödes Harz. In der Probe eines solchen von Araucaria Bidwilli wurde eine krystallisirte Substanz gefunden, die wahrscheinlich Pinit ist. Die das Gummi begleitenden Aschebestandtheile enthalten Chloride und Sulfate der Alkalien, schwefelsauren und kohlensauren Kalk, Spuren von Eisen und Mangan.

E. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen[4]) haben weitere[5]) Mittheilungen über den *Milchsaft* von *Bassia latifolia* gemacht. Durch Extraction der gereinigten eingetrockneten Masse mit heifsem Alkohol wurde eine krümliche Substanz in Lösung gebracht, die nach der Formel $C_8H_{12}O$ zusammengesetzt ist. Der in Alkohol und Aceton unlösliche Antheil zeigt nahezu die Beschaffenheit der gewöhnlichen Gutta; er würde sich als Zusatz zur gewöhnlichen Gutta eignen, für sich allein aber wäre er wohl nicht gut verwendbar.

H. W. Wiley[6]) hat die Samen von *Calycanthus glaucus* untersucht; dieselben sind reich an fettem Oel, Eiweifskörpern und Zucker, enthalten dagegen nur wenig Stärke. Das Oel ist frei von flüchtigen Fettsäuren, die Jodzahl des rohen, durch Pressen gewonnenen Oeles beträgt 129,53, jene für das reine,

---

1) Chem. Centr. 1889b, 141. — 2) JB. f. 1868, 801. — 3) Compt. rend. 109, 382. — 4) Compt. rend. 108, 103. — 5) JB. f. 1885, 1823. — 6) Am. Chem. J. 11, 557.

durch Extraction gewonnene Oel 128,66. Demnach mufs da Oel Leinölsäure oder deren Homologe enthalten. Aus den ent schälten Samen wurde das Alkaloid *Calycanthin* erhalten, das selbe krystallisirt federförmig und ist nach der Formel $C_{18}H_{40}O_{11}N$ zusammengesetzt. In den Samenhüllen ist ein amorphes Alkaloi enthalten. Bemerkenswerth sind die Farbreactionen, welche da Calycanthin zeigt. Salpetersäure färbt es schön grün, Schwefel säure blafsgelb, Schwefelsäure und Zucker purpurroth, in Bla übergehend, Schwefelsäure und Kaliumdichromat blutroth.

A. Mayer[1]) hat die Resultate einer Analyse von *Canarien samen* mitgetheilt; dieselben enthalten:

Eiweifsstoffe	13,8 Proc.	Rohfaser	8,2 Proc.
Fett	5,4 „	Asche	6,8 „
N freie Extractstoffe .	50,7 „	Feuchtigkeit	15,1 „

Die Zusammensetzung nähert sich der von anderen Gramineer samen am meisten dem Hafer, nur scheint ein höherer Eiweifs gehalt für den Canariensamen charakteristisch zu sein. Die grü geschnittene Pflanze zeigte folgende Zusammensetzung:

Eiweifsstoffe	1,7 Proc.	Rohfaser	9,7 Proc.
Fett	0,7 „	Asche	2,7 „
N freie Extractstoffe .	9,4 „	Feuchtigkeit	75,8 „

E. Landrin[2]) beschreibt eine Methode zur *Analyse* de *Cinchonarinden* und bespricht die relative Löslichkeit ihrer Be standtheile in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure.

E. Wilbuschewicz[3]) hat eine gröfsere Anzahl von in Handel vorkommenden und in Sammlungen vorhandenen *gelbe* *Chinarinden* histologisch und chemisch untersucht.

Analysen von *Cocablättern*[4]) aus Ceylon, Britisch Guyana Java, Jamaica, St. Lucia und Indien, sowie Analysen der Blätte verschiedener Erythroxylon-Species sind in Pharm. J. Trans. ver öffentlicht.

B. H. Paul und A. J. Cownley[5]) haben in den *Cocablätter* *Cinnamylcocaïn* nachgewiesen.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. **36**, 159. — [2]) Chem. News **59**, 196; Compt. rend **108**, 750. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. **28**, 241, 257, 273, 289, 305, 321, 337 353, 369, 385, 401. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] **19**, 569. — [5]) Daselbst **20**, 6

H. Block[1]) hat folgende *Bestandtheile der Epheupflanze* abgeschieden: *Hederasäure*[2]), eine indifferente Substanz, für welche der Name gar nicht paſst, *Hederagerbsäure*, fett, Cholesterin, ein Glycosid von der Zusammensetzung $C_{32}H_{54}O_{11}$, Ameisensäure, Oxalsäure und Aepfelsäure.

Maquenne[3]) hat constatirt, daſs der aus Australien einführte *Eucalyptus-Honig*, welcher intensiv nach Eucalyptol riecht, von Zuckerarten nur Dextrose und Lävulose, und zwar in nahezu dem Verhältnisse, wie sie im Invertzucker vorkommen, enthält, auſserdem kommen in diesem Honig Spuren von einer gummiartigen Substanz, einem ätherischem Oele und Harze vor.

L. Reuter[4]) machte darauf aufmerksam, daſs nach einer Mittheilung des Australian Journal of Pharmacie der sogenannte *Eucalyptus-Honig* ein Gemenge von Eucalyptusöl und gewöhnlichem Honig ist, welcher künstlich hergestellt wird.

W. A. H. Naylor und E. M. Chapelin[5]) haben aus der *Wurzelrinde* von *Euonymus* (*Wahoo*) einen krystallisirten Körper dargestellt, den Sie *Atropurpurin* nennen; derselbe ist weder identisch noch isomer mit dem Dulcit. Es wurden auch einige Sorten von käuflichem *Euonymin* analysirt, endlich wird ein Verfahren angegeben, um aus der Wurzelrinde die wirksamen Bestandtheile möglichst vollständig in Extractform zu erhalten.

W. G. Greenawalt[6]) theilte mit, daſs nach Versuchen, die hierfür angestellt wurden, von dem *Extractum filicis maris* sowohl der Bodensatz als auch die über demselben befindliche ölige Schicht wirksam ist.

L. van Itallie[7]) hat sowohl in *Fucus Vesiculosus* als in *Chondrus Crispus* Jod nachgewiesen. Eine quantitative Bestimmung ergab für die Trockensubstanz von Fucus Vesiculosus 0,0113 Proc. *Jod*.

J. R. Green[8]) hat aus *keimenden Knollen* von *Helianthus tuberosus* mittelst Glycerin ein Ferment ausgezogen, welches

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 22. — [2]) Vgl. JB. f. 1878, 960. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 17, 495. — [4]) Arch. Pharm. [3] 27, 873. — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 472. — [6]) Daselbst 19, 951. — [7]) Arch. Pharm. [3] 27, 1132. — [8]) Chem. Centr. 1889b, 850.

Inulin in einen nicht krystallisirenden Zucker und ein intermediäres, krystallisirendes Product umwandelt. Dieses Ferment ist nicht identisch mit Diastase.

L. Barth und J. Herzig[1]) haben eine Untersuchung der *Herniaria hirsuta* ausgeführt, welche folgende wesentliche Resultate ergab: Der alkoholische Auszug enthält aufser verschiedenen Extractivstoffen *Herniarin*, d. i. den Methyläther des Umbelliferons und ein Glycosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher Wirkung wie das Saponin, welches aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz als das Sapogenin liefert, die *Oxysapogenin* genannt wird.

L. van Itallie[2]) fand durchschnittlich in den Blättern von *Hyoscyamus niger* 0,0169 Proc. Alkaloïde, im wässerigen Extracte bei einem Wassergehalte von 24,5 Proc. 0,1806 Proc. Alkaloïde im weingeistigen Extracte bei 20 Proc. Wassergehalt 0,3144 Proc. Alkaloïde.

A. Semenow[3]) hat eine histologisch-pharmakognostische Untersuchung der vegetativen Theile der *Pernambuco-Jaborandi* (Pilocarpus pennatifolius) unternommen.

J. T. White[4]) fand in der *Asche* von *Indigofera tinctoria*

CO_2	10,56	Proc.	CaO	19,36	Proc.
SiO_2	8,51	"	MgO	11,64	"
SO_3	6,27	"	K_2O	19,03	"
Fe_2O_3	5,41	"	Na_2O	4,72	"
P_2O_5	12,24	"	$NaCl$	2,26	"

B. Blount[5]) macht dazu die Bemerkung, dafs *Kieselsäure* wenn sie einmal geglüht ist, durch Sodalösung nicht mehr vollständig gelöst wird und daher durch diese nicht vollständig von Sand getrennt werden kann.

F. Hofmeister[6]) theilt Folgendes über den *schweifsmindernden Bestandtheil* des *Lärchenschwammes* mit: In den käuflichen Agaricin bildet die *Agaricussäure* den wirksamen Be

[1]) Monatsh. Chem. 10, 161. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 200. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm 28, 577, 593, 610, 629, 642, 657, 674, 690, 705, 721, 73 — [4]) Chem. News 59, 244. — [5]) Daselbst, S. 277. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 31; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 25, 189.

standtheil; Aepfelsäure, Malonsäure, Stearinsäure, Lävulinsäure, Citronensäure, Sylvinsäure, Abiëtinsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Azelaïnsäure zeigen diese Wirkung nicht. Das Agaricin soll weifs und gut krystallisirt sein, nicht bitter schmecken, in verdünntem Alkohol und Wasser sich klar lösen. Gegenwart von Harzsäuren in den käuflichen Präparaten bedingt bei der Anwendung stärkere Reizwirkung und Abführen.

Eine anatomische Untersuchung der *Meerzwiebel* hat C. Hartwich[1]) geliefert.

W. Dymock und C. J. H. Warden[2]) haben aus dem Holze von *Picrasma quassioïdes* einen krystallisirten Körper abgeschieden, der wahrscheinlich *Quassiin* ist, ferner einen harzigen, fluorescirenden Bitterstoff und ein Alkaloïd. Die nähere Untersuchung dieser Körper fehlt noch.

A. Pizzi[3]) hat die folgenden Resultate einer Analyse der *Poa Abyssinca* veröffentlicht. 100 Thle. enthalten:

Wasser	18,720
Fett	2,500
Eiweifskörper	3,500
Andere stickstoffhaltige Körper	0,816
Cellulose	39,600
Kohlenhydrate	29,118
Asche	5,746

Die procentische Zusammensetzung der Asche:

K_2O	15,063	SiO_2	36,217
Na_2O	5,823	P_2O_5	7,696
MgO	5,292	SO_3	10,531
CaO	9,229	CO_2	3,800
Fe_2O_3	0,574	Cl	3,164

Von 100 Thln. des vorhandenen Eiweifses sind 47,630 verdaulich und 52,345 unverdaulich (Nucleïne).

J. A. Wilson[4]) hat das käufliche *Quebrachoextract* auf Alkaloïde untersucht, aber nicht die geringste Spur derselben darin gefunden.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 577. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 41, 43. — [3]) Staz. sperim. agrar. 17, 582. — [4]) Chem. News 60, 251.

G. Kuntze und A. Hilger[1]) haben die Ergebnisse von Untersuchungen über *Safran* und dessen *Verfälschungen* mitgetheilt. 8 Proc. Mineralbestandtheile darf man bei reinem Safran als höchste Grenze aufstellen; die Asche enthält 8,35 Proc in Wasser lösliche und 5,18 Proc. in Säuren lösliche Phosphorsäure, *Saflor*asche enthält 2 Proc., *Calendula*asche 0,37 Proc Phosphorsäure. Die Menge des ätherischen Extractes schwankt zwischen 3,5 und 14,4 Proc., die des alkoholischen Extractes von 46 bis 53 Proc. Safranfarbstoff löst sich vollständig in Wasser. Reiner Safran hinterläfst nach dem Extrahiren mit heifsem Wasser ein farbloses Gewebe. Bei Verdunstung des wässerigen Auszuges bleibt ein gleichmäfsig tiefgelb gefärbter Rückstand, fremde Farbstoffe erzeugen dabei verschieden gefärbte Zonen. Reiner Safran färbt concentrirte Schwefelsäure tief blau, Gegenwart fremder Farbstoffe beeinträchtigt diese Färbung. Versuche, das bei der Spaltung des Safranfarbstoffes mit Säuren entstehende *Crocetin* zu bestimmen, gaben keine befriedigenden Resultate. In einer Aquila Safran genannten Handelssorte waren nur 2 Proc. reine Narben enthalten, das Uebrige waren die Blumenblätter von Crocus luteus. In gepulvertem Safran wurden folgende Beimengungen gefunden: Kiefernborke, Arillus von Evonymus europaeus. Von Theerfarben wurden nachgewiesen: Dinitrokresolkalium, Hexanitrodiphenylamin (Aurantia), Dinitrophenolcalcium (Victoriagelb), Corallin, Pikrinsäure und Phenylamidobenzolsulfosäure.

P. Cazeneuve und L. Hugounenq[2]) haben aus dem *Sandelholz*[3]) (*Pterocarpus santalinus*) zwei krystallisirte Substanzen, das *Homopterocarpin* und das *Pterocarpin* abgeschieden und untersucht. Das Homopterocarpin ist farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem; es ist linksdrehend, $[\alpha]j = -199^{0}$; bei 86^{0} schmilzt es, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{24}H_{24}O_6$ ausgedrückt. Durch Einwirkung von Brom wurden zwei Derivate, $C_{24}H_{23}BrO_6$ und

1) Chem. Centr. 1889a, 267. — 2) Ann. chim. phys. [6] 17, 113. — 3) JB. f. 1888, 2360.

$C_{24}H_{18}Br_6O_6$, erhalten. Nach dem Verhalten bei verschiedenen Reactionen scheint das Homopterocarpin ein Polyphenol mit Orcinkernen zu sein. Das Pterocarpin ist farblos, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter löslich in heifsem Alkohol, wenig löslich in Aether; aus der Lösung in Chloroform wurden gut ausgebildete Prismen erhalten, welche sich krystallographisch untersuchen liefsen. Das Pterocarpin ist ein Homologes des Homopterocarpins und nach der Formel $C_{20}H_{16}O_6$ zusammengesetzt.

W. R. Dunstan[1]) hat aus der Wurzel von *Scopola carniolica Hyoscyamin*, *Phytosterin*, einen krystallisirten Zucker und eine krystallirende Substanz, deren wässerige Lösung fluorescirt, abgeschieden. Die letztere scheint mit dem von Eykman dargestellten *Scopoletin*[2]) identisch zu sein. Die pharmaceutische Verwendung und Verarbeitung der Wurzel ist von F. Ransom[3]) beschrieben, Beobachtungen über die therapeutische Wirkung hat D. Duckworth[4]) mitgetheilt, endlich liegen von E. M. Holmes[5]), sowie Th. Greenwich[6]) botanische und histologische Beschreibungen vor.

L. Reuter[7]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *Senegawurzel* geliefert. Die frische Wurzel ist ärmer an Harz, als die alte. Das ätherische *Oel* der *Senega*wurzel ist ein Gemisch von Salicylsäure-Methyläther und einem Baldriansäureëster; frische Wurzel enthält mehr ätherisches Oel als alte. Der Zuckergehalt der Wurzel betrug von 5,5 bis 7,3 Proc., der *Senegin*gehalt 2,3 bis 3,5 Proc. Der Wassergehalt der im Handel vorkommenden Sorten der Wurzel beträgt 9,3 bis 12 Proc. Für die Werthbestimmung der Senegawurzel kommen in erster Linie in Betracht: der Gehalt an ätherischem Oele, der Harz- und Fettgehalt und der Wassergehalt. In Rücksicht darauf wurden mehrere Handelssorten untersucht. Endlich hat Er noch die *falsche Senegawurzel*, *Polygala alba*, und die *japanische Senegawurzel*, *Polygala tenuifolia*, in Vergleich gezogen.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 461. — [2]) JB. f. 1888, 2365. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 464. — [4]) Daselbst, S. 466. — [5]) Daselbst, S. 468. — [6]) Daselbst, S. 471. — [7]) Arch. Pharm. [3] 27, 309, 452, 927.

F. A. Flückiger[1]) veröffentlichte die Ergebnisse einer Untersuchung des Stammes von *Strychnos Ignatii* bezüglich des Alkaloïdgehaltes. Die Rinde enthält weniger als $^1/_2$ Proc.; das Strychnin ist darin vorwiegend. Das Holz enthält ungefähr 0,9 Proc. Alkaloïde; das Wurzelholz ist arm an Alkaloïden, die Blätter sind ganz frei davon.

L. Reuter[2]) hat eine Untersuchung von *Urtica urens*, *U. dioïca* und *U. pilulifera* unternommen. In U. urens und dioïca wurde ein stickstofffreies *Glycosid* gefunden, welches neutral reagirt und ein harziges Spaltungsproduct liefert; ebenso wurde in den Samen von U. pilulifera ein noch näher zu untersuchendes Glycosid gefunden.

P. Giacosa und M. Soave[3]) haben weitere[4]) chemische und pharmakologische Studien über die Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense* (*Artar root*) veröffentlicht. Als Hauptproduct erhielten Sie ein Alkaloïd, das Sie *Artarin* nennen. Von demselben wurden zahlreiche Salze dargestellt; die Analyse des Chlorhydrats führte zu der Formel $C_{21}H_{23}NO_4 . HCl$. Es wurde noch ein zweites Alkaloïd aus der Rinde erhalten, das noch nicht analysirt ist, ferner eine krystallisirte Substanz, welche bei 123° schmilzt und sowohl in ihrer Zusammensetzung, als in ihrem sonstigen Verhalten dem *Cubebin*[5]) ähnlich ist. Endlich liefs sich eine sehr geringe Menge einer in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 170° schmelzenden, stickstoffhaltigen Verbindung erhalten, welche bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Zucker liefert.

C. Hartwich[6]) hat folgende drei *Oelsamen* analysirt: *Sanga-nüsse*, *Linó* und *Limabu*.

K. Hazura und A. Grüfsner[7]) haben einige *nicht trocknende Oele* untersucht. Sie fanden im *Erdnufsöl* Linolsäure, Oelsäure und Hypogäsäure; im *Mandelöl* sowie im *Sesamöl* neben Oelsäure beträchtliche Mengen von Linolsäure in Form der

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 145. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 991, 992. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 9, 209. — [4]) JB. f. 1887, 2191. — [5]) JB. f. 188[illegible], 2358. — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 660. — [7]) Wien. Akad. Ber. 98 (IIb), 312.

Glyceride. Bezüglich des *Olivenöls* wurde festgestellt, dafs dasselbe auf 13 Thle. von Glyceriden gesättigter Fettsäuren 87 Thle. Glyceride ungesättigter Fettsäuren enthält.

Brulle[1]) hat die bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf *fette Oele* auftretenden Farbreactionen studirt und ist der Ansicht, dafs dieselben zum Nachweise der Oele verwendet werden können.

Th. T. P. Br. Warren[2]) bespricht die Beständigkeit der *fetten Pflanzenöle*. Die Eigenschaft des Trocknens eines Oeles hängt hauptsächlich von dessen Beständigkeit ab; ein Oel fängt erst nach seiner Spaltung an zu trocknen. *Baumwoll-* und *Rübsamenöl* verdicken sich, wenn heifse Luft oder Sauerstoff eingeleitet wird, besonders wenn die Oele auf 300° erhitzt sind. *Mohn- und Wallnufsöl* verdicken sich leicht an warmer Luft, während dies bei reinem *Olivenöl* nicht der Fall ist. Beim Oxydiren nimmt das Jodabsorptionsvermögen der Oele ab und sie geben mit Chlorschwefel dunkle, fast schwarze Producte. Aus Olivenöl, das am Sonnenlichte mit Ozon behandelt und dann mit Chlorschwefel versetzt war, wurde kein dunkles Product erhalten, woraus auf eine besondere Beständigkeit dieses Oeles zu schliefsen ist. Die Einwirkung der Hitze auf Olivenöl zeigt, dafs es beständiger ist als Sesamöl. Wenn ein Oel nach dem Durchleiten von Sauerstoff sein Jodabsorptionsvermögen verringert, so ist es als Schmieröl nicht geeignet.

M. Gröger[3]) hat Studien über das *Ranzigwerden der Fette* unternommen, nach deren Ergebnissen man sich diesen Vorgang so vorzustellen hat, dafs die Fette wahrscheinlich durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt, diese aber gleichzeitig durch den Luftsauerstoff oxydirt werden; auch das Glycerin mufs oxydirt werden, da sich freies Glycerin nicht nachweisen liefs. Die Fettsäuren zerfallen in kohlenstoffärmere, sauerstoffreichere Säuren, die zum Theil der Fettsäurereihe, zum Theil der Oxalsäurereihe angehören, aus der namentlich *Azelaïnsäure* hervorzuheben ist.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 208. — [2]) Chem. News 60, 42. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 62.

E. Heckel und Schlagdenhauffen[1]) haben eine Mittheilung über den *Maloukang* oder *Ankalaki* der Westküste von Afrika, *Polygala butyracea*, veröffentlicht. Die Körner der Staude liefern ein festes, butterähnliches Fett von angenehmem Geruch und haselnufsartigem Geschmack, welches bei 28 bis 30° weich wird und bei 52° vollständig geschmolzen ist. Dieses Fett enthält in 100 Thln.:

Oleïn	31	Palmitin	57,54
Freie Palmitinsäure	4,795	Myristin	6,165

Aufserdem war etwas Essigsäure und Ameisensäure vorhanden.

C. Hell und S. Twerdomedoff[2]) haben das *fette Oel* von *Cyperus esculentus* untersucht. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Oelsäureglycerid, dem noch Myristinsäureglycerid beigemengt ist.

A. Langer[3]) hat eine Untersuchung über *Lykopodiumsporen* (*Lycopodium clavatum*) ausgeführt, deren Resultate in folgenden Sätzen zusammengefafst sind: 1. Diese Sporen liefern 1,155 Proc. neutral reagirende mineralische Bestandtheile, welche hauptsächlich aus den Phosphaten des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, des Eisens und der Thonerde bestehen, neben geringen Mengen von Calciumsulfat, Kaliumchlorid, Aluminiumsilicat und Spuren von Mangan. 2. Sie enthalten 49,34 Proc. eines grüngelben Oeles von saurer Reaction, das sich aus 80 bis 86,67 Proc. einer flüssigen Oelsäure, wechselnden Mengen Glycerin und einem Gemische fester Säuren zusammensetzt. Die flüssige Oelsäure, $C_{16}H_{30}O_2$, giebt ein in Aether lösliches Bleisalz; sie gehört zur Oelsäurereihe, ihre Constitution ist als *α-Decyl-β-isopropylacrylsäure* zu bezeichnen. In der festen Fettsäure des Oeles ist Myristinsäure enthalten, welche wahrscheinlich den Hauptbestandtheil des festen Säuregemisches bildet. 3. Die Sporen liefern sowohl beim Erwärmen als beim Kochen mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,32 Monomethylamin. 4. Die trockene Handelswaare enthält 0,857 Proc. Stickstoff. 5. Die

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 557. — [2]) Ber. 1889, 1745. — [3]) Arch. Pharm. [3] 27, 241, 289.

Sporen enthalten mindestens 2,12 Proc. Rohrzucker. 6. Mit Alkohol macerirt, oxydiren sie diesen zu Acetaldehyd; eine Eigenschaft der Sporen, welche durch ihre Fähigkeit, Sauerstoff in Form des Ozons zu verdichten, ihre Erklärung findet. 7. Sie geben bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali a) einen braunen, harzigen, stickstofffreien Körper von fäcalem Geruch und saurer Reaction, b) in Aether, Wasser, nicht in Chloroform lösliche, stickstofffreie, nadelförmige Krystalle eines Benzolderivates, das zur Protocatechusäure in naher Beziehung steht.

A. Bukowsky [1]) hat das *Oel* der Samen von *Lycopodium clavatum* analysirt. Er fand in 100 Thln.:

Oleïnsäure	80	Lykopodiumsäure ($C_{18}H_{36}O_4$)	2,0
Stearinsäure, Arachinsäure, Palmitinsäure	3	Phytosterin	0,3
		Glycerin	8,1

Die Lykopodiumsäure bildet farblose Nadeln und liefert in der Kalischmelze die beiden Säuren $C_{18}H_{36}O_4$ und $C_{16}H_{32}O_4$. — Die von Langer angegebene α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

A. Langer [2]) hält gegenüber A. Bukowsky [3]), welcher die *Oelsäure* des *Lykopodiumöles* für gewöhnliche Oleïnsäure hält, Seine Angabe, dafs dieselbe nach der Formel $C_{16}H_{30}O_2$ zusammengesetzt sei, auf Grund der Resultate von Oxydationsversuchen aufrecht, bei denen Dioxypalmitinsäure erhalten wurde.

L. van Itallie [4]) hat das aus den Samen von *Cussambrium spinosum* gewonnene *Macassaröl* untersucht. Die Jodzahl ist 53, an unlöslichen Fettsäuren enthält es 91,4 Proc., resp. 1 g Fett und zeigt eine 0,0166 g Aetzkali entsprechende Menge freier Fettsäuren; Glyceringehalt 6,3 Proc. Die flüchtigen Fettsäuren bestehen aus Essigsäure und Buttersäure; aufserdem wurden in dem Oele Oelsäure, Laurinsäure und Arachinsäure nachgewiesen.

E. Valenta [5]) hat durch eine Untersuchung des *Palmkernöles* festgestellt, dafs an dessen Zusammensetzung sich folgende

---

[1]) Chem. Centr. 1889, 156. — [2]) Arch. Pharm. [3] 27, 625. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 174; vgl. oben. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 154. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 334.

Säuren betheiligen: Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, *Laurinsäure*, Myristinsäure, Palmitinsäure und *Oelsäure*. Die Menge der letzteren schwankt in verschiedenen Proben des Oeles ziemlich bedeutend; am reichlichsten ist die Laurinsäure vertreten.

K. Schädler[1]) hat das *Oel* aus den Früchten von *Ungnadia speciosa* untersucht. Es ist hellgelblich, dünnflüssig, von mildem, angenehmem Geschmack, erstarrt bei — 12° und hält sich lange an der Luft, ohne ranzig zu werden. Es besteht aus 78 Proc. Oleïn sowie 22 Proc. Palmitin und Stearin.

Th. T. P. Br. Warren[2]) hat *Wallnufsöl* durch Extraction der Kerne mit Schwefelkohlenstoff dargestellt; dasselbe ist fast farblos, süfs, geruchlos und wird rasch dick. Das frische Oel giebt mit Chlorschwefel ein weifses Reactionsproduct, altes, oxydirtes Oel wird durch Chlorschwefel gebräunt. Frisches Oel absorbirt viel Jod, altes Oel viel weniger. Warren hebt noch die besondere Eignung des Oeles für die Malerei hervor.

O. Mittmann[3]) hat in dem *ätherischen Oele* von *Myrcia acrys*, welches *Bay-Oel* genannt wird, folgende Körper constatirt: *Pinen*, wahrscheinlich *Dipenten*, ein Polyterpen, wahrscheinlich *Diterpen*, ferner *Eugenol* als Hauptbestandtheil und in geringer Menge den *Methyläther des Eugenols*.

J. Bertram und E. Gildemeister[4]) sind durch Untersuchung des *Betelöles* zu anderen Resultaten gelangt als Eykman (S. 2125 f.). Es mufs vorläufig dahin gestellt bleiben, ob diese Differenz auf eine Verschiedenheit der untersuchten Oele zurückzuführen ist, da Sie Oel aus getrockneten Blättern, Eykman dagegen Oel aus frischen Blättern verarbeiteten. Die trockenen Betelblätter lieferten $^1/_2$ Proc. Oel, das 70 bis 75 Proc. eines Phenols enthält, das unter einem Drucke von 12 bis 13 mm bei 131 bis 132° siedet; bei gewöhnlichem Luftdrucke siedet es bei 254 bis 255° ohne bemerkenswerthe Zersetzung. Es ist nach der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ zusammengesetzt und unterscheidet sich durch den Siedepunkt vom Eugenol, sowie die Acetyl- und Benzoylverbindung

---

1) Chem. Centr. 1889 b, 101. — 2) Chem. News 59, 279; Monit. scientif. [4] 3, 1077. — 3) Arch. Pharm. [3] 27, 529. — 4) J. pr. Chem. [2] 39, 349.

des Betelphenols durch Schmelzpunkt und Siedepunkt von den analogen Verbindungen des Eugenols sich unterscheiden. Durch Oxydation der Acetylverbindung des *Betelphenols* mit Kaliumpermanganat wurde eine Säure von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ erhalten, welche der durch Oxydation des Aceteugenols gewonnenen Acetvanillinsäure isomer ist; beide unterscheiden sich wesentlich durch die verschiedenen Schmelzpunkte. Diese *Acetisovanillinsäure* liefert beim Kochen mit Kalilauge die *Isovanillinsäure*. Dem Eugenol entspricht die Vanillinsäure (m-Methylprotocatechusäure), dem Betelphenol die Isovanillinsäure (p-Methylprotocatechusäure). Wahrscheinlich beruht die Isomerie der beiden Phenole darauf, dafs in denselben Hydroxyl und Methoxyl ihre Plätze vertauscht haben; danach müfste der Methyläther des Eugenols identisch sein mit dem des Betelphenols, vorausgesetzt, dafs in beiden Phenolen die Structur der C_3H_5-Gruppe dieselbe ist. Die Identität der beiden Methylester wurde experimentell nachgewiesen. Das Betelphenol mufs nach den geschilderten Resultaten als *m-Hydroxy-p-methoxyphenylallylen* aufgefafst werden, und man könnte es als Isoeugenol bezeichnen; da aber dieser Name bereits für ein anderes Isomeres gebraucht wird, so ist der Name *Betelphenol* zweckmäfsiger. Aufserdem wurde aus dem Betelöl noch ein *Sesquiterpen* abgeschieden, das auch im Cubebenöl, Sadebaumöl und Patschouliöl enthalten ist.

J. F. Eykman[1]) ergänzt Seine auf der Naturforscherversammlung in Köln 1888 gemachten Mittheilungen über *Betelöl*, auf welche sich Bertram und Gildemeister beziehen (oben). Danach wurden aus dem Betelöle abgeschieden: ein citrenartiges Terpen, ein Sesquiterpen und ein *p-Allylphenol* (*Chavicol*). Das Chavicol ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 237° siedet, bei —25° noch nicht erstarrt und die Zusammensetzung $C_9H_{10}O$ hat; es ist ein heftiges Gift für Bacterien und wirkt stärker als Phenol und Eugenol. *Aethylchavicol*, $C_9H_9O-C_2H_5$, durch Erhitzen von Chavicol mit Kali, Aethyljodid und absolutem Alkohol erhalten, ist farblos, siedet bei 232° und riecht

1) Ber. 1889, 2736.

nach Anis. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht p-Aethoxybenzoësäure. *Methylchavicol*, $C_9H_9O.CH_3$, ist farblos, siedet bei 226°, riecht nach Anis; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde Anissäure und wahrscheinlich *p-Methoxyphenylessigsäure* gebildet. Aufser dem Chavicol dürfte das Betelöl noch geringe Mengen anderer Phenole enthalten. Wahrscheinlich enthält das Oel mehrere Terpene, vielleicht auch Cymol, Cyneol, jedoch kein Pinen; ein *Sesquiterpen* vom Siedepunkte 260° konnte rein abgeschieden werden. — Eykman bespricht noch eingehend auf Grund physikalischer Untersuchungen die Constitution des Chavicols; berichtet über eine von Ihm vorgenommene vergleichende Untersuchung Seines Betelöles und des Chavicols mit dem Betelöl und dem Phenol, welche Bertram und Gildemeister (l. c.) untersucht haben und kommt schliefslich zu der Ansicht, dafs, wenn im Eugenol die Anwesenheit einer normalen Allylgruppe als bewiesen betrachtet werden kann, die Beziehung der drei Phenole sich so formuliren läfst: *Chavicol* = *p-Oxyallylbenzol*, *Eugenol* = *o-Oxymethylchavicol*, Phenol von Bertram und Gildemeister = *o-Methoxychavicol*. Der Unterschied in der Zusammensetzung des von Eykman einerseits, von Bertram und Gildemeister anderseits untersuchten Betelöles ist vielleicht dadurch zu erklären, dafs in einem Falle frische, im anderen getrocknete Betelblätter verwendet wurden; auch die verschiedene Art der Verarbeitung der Blätter kann zu dem Unterschiede beigetragen haben.

H. Trimble und H. J. M. Schröter[1]) haben acht Sorten von *Campheröl*[2]) analysirt; Sie fractionirten und untersuchten die einzelnen Antheile genauer, dabei erhielten Sie aus einer Sorte folgende Resultate:

		Siedepunkt	Proc.	Formel
1.	Von 145 bis 155°	150°	0,40	$C_{10}H_{16}$
2.	„ 158 „ 161	159	12,00	$C_{10}H_{16}$
3.	„ 167 „ 169	168	13,00	$C_{10}H_{16}$
4.	„ 170 „ 171	171	5,00	$C_{10}H_{16}$
5.	„ 175 „ 177	176	15,00	$C_{10}H_{18}O$

---

1) Pharm. J. Trans. [3] 20, 145. — 2) JB. f. 1888, 2385.

		Siedepunkt	Proc.	Formel
6.	Von 180 bis 182°	180°	4,00	$C_{10}H_{16}$
7.	„ 202 „ 206	204	10,00	$C_{10}H_{16}O$
8.	„ 212 „ 214	213	30,00	$C_{10}H_{18}O_2$
9.	„ 230 „ 235	232	7,00	$C_{10}H_{10}O_2$
10.	„ 245 „ 248	247	2,00	$C_{10}H_{12}O_2$
11.	„ 250 „ 280	—	1,60	—

F. W. Semmler[1]) hat aus dem *ätherischen Oele* von *Carlina acaulis* einen *Kohlenwasserstoff* abgeschieden, der wahrscheinlich zu den Sesquiterpenen gehört; derselbe zeichnet sich durch sein niedriges specifisches Gewicht, sowie dadurch aus, dafs viele Reagentien sehr heftig auf ihn einwirken.

F. D. Dodge[2]) hat eines von den *indischen Grasölen*, nämlich das *Citronellaöl* untersucht, welches von *Andropogon nardus* abstammt. Es wurde daraus ein Aldehyd abgeschieden, welcher *Citronellaaldehyd* genannt wird; derselbe siedet bei 202 bis 207°, verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid, das beim Erhitzen wenig Cymol liefert; die Zusammensetzung des Aldehyds entspricht der Formel $C_{10}H_{18}O$; durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht daraus der zugehörige *Alkohol*, $C_{10}H_{20}O$. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Anilin, Paratoluidin, sowie Acetylchlorid wurden für weitere Untersuchung brauchbare Producte nicht erhalten, ebenso ist es bisher nicht gelungen, durch Oxydation aus dem Aldehyd die zugehörige Säure darzustellen. Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd lieferte der Aldehyd ein Terpen, dessen Reindarstellung bis jetzt nicht gelungen ist. Dodge drückt die Constitution des Aldehyds aus durch die Bezeichnung *β-Methyl-δ-isobutylallylacetaldehyd*. Der bei 177° siedende Antheil des Citronellaöles ist ein Terpen, der bei 222° siedende dagegen wahrscheinlich der dem Aldehyd des Oeles correspondirende Alkohol.

C. Nicolaysen[3]) hat gefunden, dafs der *norwegische Kümmel* etwas mehr Oel enthält, als der mitteleuropäische, und dafs das *norwegische Kümmelöl* nicht so carvolreich, also nicht so werthvoll ist, als das mitteleuropäische Product.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1158. — [2]) Am. Chem. J. 11, 456. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1704.

E. Jahns[1]) hat das *Myrthenöl*, das ist das ätherische Oel der Blätter von *Myrtus communis*, untersucht. Er fand darin ein rechtsdrehendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, wahrscheinlich *Rechts-Pinen*, *Cyneol* und eine geringe Menge eines *Camphers* von der Formel $C_{10}H_{16}O$. Das sogenannte *Myrtol*, der bei 160 bis 170° siedende Antheil des Oeles, ist ein Gemenge von Rechts-Pinen und Cyneol und sollte besser rectificirtes Myrthenöl genannt werden.

N. Kowalewski[2]) hat das *oxydirende Agens* des *Terpentinöles* untersucht; es ist in Wasser löslich und kann daher dem Oele durch Wasser entzogen werden, die wässerige Lösung verliert durch Kochen ihre oxydirende Wirkung nicht, dagegen verliert das Terpentinöl für einige Zeit diese Wirkung, wenn es erhitzt wird. Das oxydirende Agens des alten Terpentinöles kann nur ein Oxydationsproduct des Oeles sein, welches, indem es sich zersetzt, durch atomistischen Sauerstoff wirkt. Diese Substanz verändert sich durch Ozon nicht merklich.

H. Trimble und H. J. M. Schröter[3]) haben eine vergleichende Untersuchung des *Wintergreenöles* und des *Birkenöles* vorgenommen. Sie fassen die Resultate, wie folgt, zusammen. 1. Nach früheren Untersuchungen besteht das Wintergreenöl aus Methylsalicylat und dem Kohlenwasserstoff Gaultherilen, das Birkenöl dagegen nur aus Methylsalicylat. 2. Die Untersuchung von Trimble und Schröter ergab, dafs beide Oele neben Methylsalicylat einen *Kohlenwasserstoff* von der Formel $C_{15}H_{24}$, ferner eine geringe Menge Benzoësäure und Aethylalkohol enthalten. 3. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Oele sind dieselben bis auf den Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe; der Kohlenwasserstoff des Wintergreenöles schmilzt bei 10 bis 15°, jener des Birkenöles bei 18°. 4. Eine Probe von künstlichem Wintergreenöle zeigte wohl die physikalischen Eigenschaften, aber nicht die chemische Zusammensetzung des natürlichen Oeles und war nicht reines Methylsalicylat. 5. Das künstliche Oel ist leicht zu erkennen, es verliert nach Zusatz

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 174. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 428. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 166.

von überschüssigem Aetzkali ganz den Geruch des Wintergreenöles.

H. L. Terry[1]) hat die *harzigen Bestandtheile* des *Kautschuks* untersucht. Durch Extraction mit Alkohol erhielt Er aus verschiedenen natürlichen Sorten 1,2 bis 41,2 Proc. Harz, welches 75,72 Proc. C, 10,59 Proc. H und 13,69 Proc. O enthält, sowie in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Der Werth des rohen Kautschuks steht in verkehrtem Verhältnisse zum Harzgehalte desselben. Terry hat auch die Neutralisationszahl mit Kali und die Bromabsorption für die *Harze* verschiedener Sorten bestimmt. Durch atmosphärische Oxydation des Kautschuks bildet sich allmählich ein anderes Harz, das aus zwei verschieden löslichen Antheilen besteht, die sich nach angegebener Methode von dem natürlichen Harze trennen lassen.

B. Graf[2]) hat eine Untersuchung des *Dammarharzes* unternommen, welche Folgendes ergab: Das Dammarharz enthält nur geringe Mengen (1 Proc.) einer zweibasischen *Säure* von der Zusammensetzung $C_{18}H_{33}O_3$. Den übrigen Bsstandtheilen des Harzes, von denen 40 Proc. in Alkohol unlöslich, 60 Proc. darin löslich sind, kann ein bestimmter chemischer Charakter, insbesondere auch der von Säuren, nicht zugesprochen werden. Der in Alkohol lösliche Theil schmilzt bei 61°, ist nach der Formel $C_{30}H_{42}O_2$ zusammengesetzt, in welcher nach dem Verhalten zu Acetylchlorid eine Hydroxylgruppe anzunehmen wäre. Ein reiner Kohlenwasserstoff findet sich in dem Dammarharze nicht; der in Alkohol unlösliche Theil ist nicht sauerstofffrei; er schmilzt bei 144 bis 145°.

N. Kowalewsky[3]) hat einige Beobachtungen über die Wirkung des *Ozons* auf das *Guajakharz* mitgetheilt. Ozon erzeugt aus Guajakharz nicht nur ein blaues Oxydationsproduct, sondern eine ganze Reihe gefärbter Producte; die verschiedenen Farben treten nicht gleichzeitig, sondern in bestimmter Reihen-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 173. — [2]) Arch. Pharm. [3] 27, 97. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 289.

folge auf. Vollkommen trockenes Guajakharz wird durch Ozon nicht gefärbt, die Wirkung tritt erst bei Gegenwart von Wasser ein; das Gas wird von dem fein vertheilten Harze condensirt und einige Zeit zurückgehalten, die Condensation genügt nicht zur Oxydation des Harzes. Analog dem Ozon wirkt Jod auf feuchtes Guajakharz, was zu Gunsten der Activirung des Sauerstoffes durch Jod spricht.

J. H. Maiden [1]) fand in einer Probe des *Harzes* von *Myoporum Platycarpum*:

In Petroläther lösliches Harz	46,8	Proc.
In Alkohol lösliches Harz	28,1	"
Salze	1,7	"
Verunreinigungen	23,4	"

Thierchemie.

V. Aducco [2]) hat den *Einfluſs des Lichtes* auf die *Lebensdauer*, auf den Verlust an *Körpergewicht* und den *Glycogengehalt* der *Leber* und der *Muskeln* durch Experimente mit Tauben untersucht. Hungernde Tauben, dem Lichte ausgesetzt, sterben nach 14 bis 15 Tagen, im Dunkeln erst nach 24 Tagen; die ersten verlieren 40 bis 45 Proc., die letzteren ungefähr 50 Proc. ihres Körpergewichtes. Die Körpertemperatur erhält sich bei den ersteren bis zu den letzten Tagen auf 39 bis 41°, dagegen sinkt sie bei den letzteren schon am siebten oder achten Tage auf 36°. Das Leberglycogen verschwindet bei den ersteren bereits am zweiten bis dritten Tage, das Muskelglycogen erst mit dem Sinken der Temperatur unter die Norm. Die letzteren Tauben hatten noch am 13. bis 15. Tage Glycogen in der Leber, und in den Muskeln selbst noch am 21. Tage.

L. Liebermann [3]) hat in einem umfangreichen Aufsatze die Ergebnisse *embryochemischer Untersuchungen* mitgetheilt.

---

1) Chem. Soc. J. 55, 665. — 2) Spaz. sperim. agrar. ital. 17, 315; Ann. chim. farm. [4] 10, 38. — 3) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 71.

A. Kossel[1]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der chemischen Beschaffenheit des *Zellkernes* geliefert. Er hat in verschiedenen Geweben die an Eiweifs gebundene Phosphorsäure bestimmt, um zu erfahren, wie viel diese Nucleïn enthalten; man wird höchst wahrscheinlich in dieser Phosphorsäure ein Mafs für die in einem Gewebe vorhandene Kernsubstanz haben. Die Verbreitung des Adenins und Guanins im Thierkörper läfst dieselben Beziehungen zum Kerngehalte der Organe erkennen. Das Nucleïn hat Säurecharakter und ist in den Geweben mit Körpern von basischem Charakter verbunden, häufig mit einem peptonartigen Körper, dem *Histon*. Nucleïn, sowie Histon werden beim Stoffwechsel verbraucht. Das Adenin hat die Neigung, höhere, complicirtere Verbindungen zu bilden, es ist nicht so giftig wie die Blausäure.

Ken Taniguti[2]) hat Versuche über den *Einflufs der Alkalien auf die Oxydation im Organismus* angestellt und zwar am Hunde; dieselben ergaben, dafs bei diesem Thiere die Alkalizufuhr eine Verminderung der Oxydationsvorgänge bewirkt.

M. Werther[3]) lieferte den Nachweis, dafs der *Muskel* sowohl bei der *Thätigkeit* als bei der *Todtenstarre Milchsäure* producirt. Beim Kaltblüter wird dieselbe zum gröfsten Theile in der Leber zerstört, ein kleiner Theil geht in Folge eigenthümlicher Gefäfsanordnung in den Harn über. Beim Säugethiere fehlt diese Anordnung, weshalb man in dessen Harn selbst bei forcirter Muskelthätigkeit Milchsäure nicht findet. Bei der Todtenstarre nimmt der *Glycogen*gehalt des Muskels ab, auch bei absoluter Ausschliefsung der Fäulnifs.

Dagegen behauptet R. Böhm[4]), dafs nach Seinen Versuchen bei der Entwickelung der Todtenstarre eine Abnahme des *Glycogen*gehaltes der *Muskeln* der Katze nicht stattzufinden braucht. Die bei der Todtenstarre auftretende *Milchsäure* stammt nicht vom Glycogen her.

J. Bernstein[5]) hat Untersuchungen über die *Sauerstoffzehrung der Gewebe* angestellt. Versuche am Warmblüter ergaben,

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 50. — [2]) Daselbst, S. 696. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 882. — [5]) Biederm. Centr. 18, 89.

wenn man die durchschnittliche Geschwindigkeit der Sauerstoffzehrung im frischen, quergestreiften Muskel = 100 setzt, für die Nierenrinde 122, für die Leber 97, für das Pankreas 89, für das Gehirn 85,5, für die Lymphdrüsen 57,8, für das Fettgewebe 55 für die Magenschleimhaut 53,8, für die glatten Muskeln 47,2, für die Unterkieferdrüse 30,4, für die Haut 29,9.

O. Nasse [1]) hat zum Studium der *fermentativen Vorgänge* in den *Organen des Thierkörpers*, um die Mitwirkung des Protoplasma's auszuschliefsen, Organbrei oder wässerige Auszüge der Organe mit Chloroform versetzt. Ueberläfst man Leberbrei oder Muskelbrei, in Wasser vertheilt, mit Chloroform versetzt, sich selbst, so tritt Verzuckerung auch zugesetzten Glycogens ein, auch Maltose wird umgewandelt, dagegen nicht: Rohrzucker und Inulin. Die in Chloroformwasser liegenden Organe werden sauer, auch in den wässerigen Auszügen geht die Säurebildung weiter, zweifellos in Folge von Fermentwirkung. Dabei wird ein Theil der Eiweifskörper unlöslich; filtrirt man, so geht im Filtrate Säuerung und Ausscheidung der Eiweifskörper weiter, die Fermente werden mit niedergerissen und dadurch unwirksam gemacht. Dadurch ist vielleicht zu erklären, dafs viele Versuche, aus dem *Protoplasma* fermentartige Substanzen zu gewinnen, mifslungen sind.

J. de Rey-Pailhade [2]) hat nachgewiesen, dafs verschieden *thierische* Gewebe, wenn sie mit *Schwefel* behandelt werden, verschiedene Quantitäten des letzteren in Schwefelwasserstoff umwandeln und dafs darin eine Analogie besteht zu der Eigenschaft dieser Gewebe, verschiedene Mengen von Sauerstoff zur Wasserbildung aufzunehmen.

Einen Aufsatz über *Zuckerbildungen im thierischen Organismus* hat Knaak [3]) veröffentlicht.

F. Hofmeister [4]) hat Seine [5]) Untersuchungen über *Resorption* und *Assimilation* der *Nährstoffe* fortgesetzt und nunmehr auf die *Assimilationsgrenze* der *Zuckerarten* ausgedehnt. Er fafst die Er

[1]) Chem. Centr. 1889a, 440. — [2]) Compt. rend. 108, 356. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 616. — [4]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 25, 240. — [5]) JB. f. 1887, 2319.

gebnisse Seiner Versuche, wie folgt, zusammen: 1. Dextrose, Lävulose, Galactose, Rohrzucker und Milchzucker geben, im Uebermafs genossen, zur Ausscheidung von Zucker mit dem Harn Veranlassung. 2. Die Gröfse, bis zu welcher die Zuckerzufuhr gesteigert werden mufs, damit Uebertritt in den Harn erfolgt, die Assimilationsgrenze, ist für dasselbe Individuum und die gleiche Zuckerart zu verschiedenen Zeiten annähernd dieselbe. 3. Sie ist jedoch bei demselben Individuum für die einzelnen Zuckerarten verschieden. Am leichtesten gehen in den Harn über *Galactose* und *Milchzucker*, viel schwieriger *Dextrose*, *Lävulose* und *Rohrzucker*. 4. Die Menge des durch die Nieren ausgeschiedenen Zuckers steigert sich mit Erhöhung der Zuckerzufuhr. 5. Es kommt jedoch nicht die gesammte, über die Assimilationsgrenze hinaus zugeführte Zuckermenge zur Ausscheidung, sondern nur ein kleiner Bruchtheil derselben.

Bourquelot und Troisier [1]) haben Versuche über die *Assimilation des Milchzuckers* an einem *Diabetiker* angestellt, der mit Milch und Milchzucker genährt wurde; es stieg darauf der im Harn ausgeschiedene Zucker bisweilen ebenso stark, wie die Vermehrung des Zuckers in der Nahrung. Der Zucker des *Harns*, ausschliefslich *Dextrose*, mufs aus der Milch stammen; ob der Milchzucker direct in Dextrose übergehe, oder zuerst in Glycogen umgewandelt wird, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

A. Dastre [2]) bemerkte zur *physiologischen Rolle des Milchzuckers*, dafs *Lactose* vom thierischen Organismus nicht assimilirt wird, während *Galactose*, in die Venen gebracht, vollständig assimilirt wird, und nur spurenweise im Harn erscheint.

E. Voit [3]) zieht aus den Ergebnissen von Fütterungsversuchen, die mit einer Gans angestellt wurden, den Schlufs, dafs auch aus *Kohlenhydraten Glycogen gebildet* werde; Er hebt ausdrücklich hervor, dafs daneben die mehrfach nachgewiesene Entstehung des Glycogens aus Eiweifskörpern in ihrem vollen Rechte bestehen bleibt.

---

1) Chem. Centr. 1889a, 546. — 2) Daselbst 1889b, 206. — 3) Zeitschr. Biol. 25, 543; Biederm. Centr. 18, 612.

C. Schmelz[1]) hat die Angaben von M. Laves[2]) über den *Ursprung* des *Muskelglycogens* einer experimentellen Kritik unterzogen. Er constatirte zunächst, dafs bei Thieren, denen ein Pectoralmuskel exstirpirt, die Leber aber belassen worden war, nach reichlicher Zufuhr von *Traubenzucker* eine deutliche Vermehrung des Muskelglycogens nicht eintrat. Wenn bei den Versuchen von Laves nach Exstirpation von Leber und Pectoralmnskel eine Verminderung des Glycogens constatirt wurde, so kann das nicht Wunder nehmen, da die Leber sicher die Hauptquelle der Glycogenbildung ist und, wenn diese fehlt, der Glycogengehalt des Muskels rascher aufgebraucht wird; daraus aber, dafs auch nach reichlicher Zufuhr von Kohlenhydraten das Muskelglycogen abnimmt, darf man nicht schliefsen, dafs den Muskeln die Fähigkeit der Glycogenbildung abgeht; denn wenn bei Thieren mit der Leber selbst nach 36 Stunden noch nicht eine Vermehrung des Glycogens eintritt, so kann dies bei Thieren ohne Leber und einer Versuchsdauer von ein bis drei Stunden noch weniger der Fall sein. — Schliefslich bespricht Schmelz noch vergleichend die Methoden der Glycogenbestimmung.

E. Manché[3]) hat die Angaben von Weifs[4]) und Chandelon[5]) über die Verminderung resp. Vermehrung des *Muskelglycogens* bei Arbeit, bei Nervendurchschneidung und bei Arterienunterbindung controlirt. Als Resultat von drei Versuchsreihen ergab sich, dafs in dem tetanisirten Schenkel eines Frosches der *Glycogen*verlust 12,76, 15,09 und 15,44 Proc. betrug. Durch Strychninwirkung wurde ein Glycogenverlust von 87,94 resp. 84,12 Proc. erzielt. Ueber den Einflufs, welchen die Durchschneidung der Nerven auf den Glycogengehalt der betreffenden Körperhälfte ohne besondere Reizung der Musculatur ausübt, gaben Versuche an Kaninchen Aufschlufs; in zwei Versuchen wurde der N. ischiad., in vier anderen dieser und der N. crural. auf der einen Seite durchschnitten. Bei einem Hunde wurde das Rindenfeld der rechten

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 24; Zeitschr. Biol. 25, 180. — [2]) JB. f. 188[…], 2325. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 24; Zeitschr. Biol. 25, 163. — [4]) JB. [f.] 1871, 844. — [5]) Pflüger's Archiv 13, 626; in den JB. nicht übergegange[n].

Hemisphäre, durch dessen elektrische Reizung die Musculatur der hinteren Extremität in Zuckung versetzt werden kann, exstirpirt. Der Mindergehalt an Glycogen der intacten Schenkel betrug von 0 bis 33,33 Proc. Die letztere Zahl wurde an einem Kaninchen gewonnen, dessen N. ischiad. und crural. der rechten Seite durchschnitten und das 20 Tage nach der Operation getödtet worden war. Wenig entscheidend waren die Ergebnisse von Versuchen, in denen bei drei Kaninchen und einem Hunde die A. femoralis unterbunden war, es trat nur eine unwesentliche Verminderung des Glycogengehaltes ein; in weiteren neun Versuchen an Kaninchen, denen die A. iliaca femoralis unterbunden war, schwankten die Resultate von 5 bis 77,78 Proc. Glycogenverlust.

G. Aldehoff[1]) hat den *Einflufs der Carenz auf den Glycogenbestand* von *Muskel* und *Leber* experimentell untersucht. Es wurde nach genauen Methoden bei Hungerthieren, die nur Wasser erhielten, der Glycogengehalt von Muskeln und Lebern bestimmt. Bei Fröschen ergab sich selbst nach 84 tägiger Carenz in der Musculatur noch ein Glycogengehalt von 0,28 bis 0,58 Proc., in der Leber von 0,95 bis 5,1 Proc. Bei Sommer- und Winterfröschen schwankt der Glycogengehalt der Musculatur nur innerhalb enger Grenzen. Das Leberglycogen schwindet bei Sommerfröschen weit rascher, als bei Winterfröschen. Auch bei den Warmblütern blieb nach sehr langer Carenz noch Glycogen erhalten. Die *Herzen* zweier Pferde enthielten nach neuntägigem Fasten noch 0,82 resp. 0,58 Proc. Glycogen, das Herz einer Katze nach 14 tägiger Carenz noch 0,44 Proc. Der bei zwei alten, nicht schlecht ernährten Pferden nach neuntägiger Carenz ermittelte Glycogengehalt von M. glutaeus maximus betrug 2,43 resp. 0,98, von M. latissimus dorsi 1,28 resp. 1,34 Proc.; er übersteigt zum Theil alle Werthe, die bis jetzt für die Musculatur anderer, selbst reichlich ernährter Thiere beobachtet wurden. Beim Huhn schwindet nicht nur im Brustmuskel, sondern auch in der Musculatur des Beines und des Körperrestes das Glycogen unter

[1]) Zeitschr. Biol. 25, 137; Chem. Centr. 1889, 23; Biederm. Centr. 18, 454.

dem Einflusse der Carenz weit langsamer, als in der Leber. Bei der Taube ist auch der Brustmuskel bei Carenz glycogenreicher, als die Musculatur des Beines und des Körperrestes. Nach diesen Befunden wird die Behauptung von Luchsinger[1]), dafs das Glycogen die directe Kraftquelle des zuckenden Muskels nicht sei, nicht als sicher bewiesen anerkannt werden können.

A. Monari[2]) hat Untersuchungen über den Gehalt des *Muskels in der Ermüdung* an *Glycogen*, *Zucker* und *Milchsäure* angestellt und ist zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Bei der Muskelarbeit wird ein grofser Theil des Glycogens verbraucht. 2. Der Zuckergehalt des ruhenden Muskels schwankt; wahrscheinlich wächst er während der Arbeit und kommt nur bei einem Uebermafse der Arbeit zur Verbrennung. 3. Die Milchsäure nimmt schliefslich stark ab und die Ansicht, dafs sie aus dem Glycogen oder Zucker entstehe, ist folglich nicht zulässig.

Derselbe[3]) hat die *Veränderungen in der Zusammensetzung* des *ermüdeten Muskels* untersucht. Er zieht folgende Schlüsse: 1. Unter der Ermüdung steigt der *Kreatin*- und *Kreatinin*gehalt des Muskels. 2. Bei stärkerer Arbeit der willkürlichen Muskeln nimmt im Ganzen die Summe der Kreatine zu. 3. Ueberschreitet die Arbeit gewisse Grenzen nicht, so wird nur das Kreatin stark vermehrt. 4. Nur übermäfsige Muskelarbeit bewirkt eine übermäfsige Zunahme an Kreatinin. 5. Manchmal ist der Kreatingehalt des ermüdeten Muskels geringer, als der des ruhenden; in diesem Falle werden die gröfsten Mengen von Kreatinin gefunden, welche selbst um die Hälfte jene des Kreatins übersteigen können. 6. Das Kreatinin entsteht nur aus dem Kreatin. 7. Nur bei übermäfsiger Arbeit, wo die gröfsten Mengen von Kreatinin gebildet werden, wird gleichzeitig *Xanthokreatinin* erzeugt, und zwar näherungsweise $^1/_{10}$ der Menge des Kreatinins. 8. *Hypoxanthin* verschwindet durch die Muskelarbeit. 9. Ebenso verschwindet das *Xanthin*. 10. Ueber das Methylhydantoïn in den Muskeln läfst sich nichts sagen, man mufs es als ein zufälliges Neben-

---

1) JB. f. 1881, 1213. — 2) Ann. chim. farm. [4] 9, 351. — 3) Daselbst 10, 84.

product betrachten. 11. Zweimal unter zehn Fällen wurde im ermüdeten Muskel Leucin gefunden.

C. F. W. Krukenberg [1]) hat Beobachtungen über die *Ausscheidung der Fette* durch die Talgdrüsen gemacht. Bei anstrengenden Märschen an warmen Sommertagen wird wenigstens zwanzigmal soviel Fett secernirt, als an kühlen Ruhetagen. Bei corpulenten Personen ist die Tagessecretion stets geringer, als bei mageren.

S. M. Lukjanow [2]) hat Untersuchungen über den *Gehalt der Organe und Gewebe an Wasser und festen Bestandtheilen* bei *hungernden* und *durstenden Tauben* im Vergleich mit dem bezüglichen Gehalte bei normalen Tauben ausgeführt. Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Organe und Gewebe bei hungernder und durstender Taube erleiden Veränderungen in ihrem Gehalte an Wasser und festen Substanzen selbst dann nur in mäſsigem Grade, wenn das Totalgewicht ihres Körpers dabei 34 Proc. einbüſst und das Thier im Laufe von 153 Stunden gar keine feste Nahrung und kein Wasser bekommt. 2. Die untersuchten Körpertheile, welche ihre anfängliche Zusammensetzung gegenüber Hunger und Durst im Allgemeinen mit groſser Zähigkeit behaupten, werden durch dasselbe weder in gleichem Maſse, noch in gleichem Sinne beeinfluſst; die Einwirkung der Inanition auf die Zusammensetzung der Organe und Gewebe darf keineswegs völlig indifferent genannt werden. 3. Bei einem Theile der zur Untersuchung genommenen Objecte läſst sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ein status quo ante feststellen, bei einem anderen bemerkt man die Neigung, den Wassergehalt zu vergröſsern, bei wieder anderen sehen wir eine mehr oder weniger beträchtliche Abnahme desselben. Zur ersten Kategorie gehören der Herzmuskel, die Nieren, die Thoraxmusculatur, der Darmtractus, das Blut, das Gehirn und die Lungen; zur zweiten die Oberschenkelmuskeln und die Oberschenkelknochen, zur dritten die Milz, das Pankreas, die Leber. 4. Die Zahlen, welche für die am meisten veränderlichen Organe ermittelt wurden, berechtigen zur Behauptung, daſs weder

[1]) Chem. Centr. 1889a, 547. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 339.

Geschlecht noch Anfangsgewicht des Körpers dem typischen Gange der durch complete Inanition bedingten Veränderungen ein specifisches Gepräge aufdrückt. 5. Werden Organe und Gewebe in ansteigender Reihe nach der Zahl φ geordnet, welche letztere das Verhältnifs zwischen Wasser und festen Bestandtheilen ausdrückt, so ergiebt sich bei hungernden und durstenden Individuen ein System von Werthen, das von dem normalen abweicht. 6. Mit besonderer Zähigkeit behaupten ihren Platz in diesem Systeme diejenigen Organe, deren φ dasjenige des Blutes übertrifft; hierher gehören vorzüglich die Nieren, die Lungen, die Milz und das Gehirn. 7. Bei completer Inanition stofsen wir in der Mehrzahl von Organen auf viel ausgiebigere, individuelle Abweichungen von den mittleren Werthen, welche die besprochenen Verhältnisse ausdrücken, als unter normalen Bedingungen; das Gegentheil wird nur bei Leber und Darmtractus beobachtet; das Pankreas und die Oberschenkelknochen weisen in beiden Kategorien gleich grofse Schwankungen auf. 8. Wenn wir die untersuchten Körpertheile nach der Zahl α, welche den Grad der individuellen Abweichungen der bezüglichen Werthe von den Mittelwerthen darstellt, in eine ansteigende Reihe gruppiren, so erhalten wir zwei Systeme, welche von einander verschieden sind, je nachdem das Thier gehungert und gedurstet hat oder sich in normalen Ernährungsverhältnissen befand. Nur die Endglieder in den obigen Reihen beider Kategorien, d. h. das Gehirn und die Oberschenkelknochen, sowie ein Glied von den mittleren, die Milz, behaupten einen und denselben Platz. 9. Während die Herzkammern, das Pankreas und die Milz bei hungernden und durstenden Tauben 14,8, 54,4 resp. 72,4 Proc. ihres ursprünglichen relativen Gewichtes einbüfsen, wird beim Gehirn und dem Oberschenkelknochen eine Zunahme von 2,7 resp. 9,8 Proc. beobachtet. 10. Die Zahlen welche das Verhältnifs des Gewichtes einzelner Organe zu demjenigen des ganzen Körpers im Augenblicke der Tödtung ausdrücken, differiren bei hungernden und durstenden gegenüber normalen Tauben erheblich, und zwar derart, dafs die relativen Gewichte der Herzkammern, des Gehirnes und der Oberschenkelknochen bei der Inanition eine Zunahme von 28,7, 55,3 resp.

66,1 Proc. aufweisen, während bei denjenigen des Pankreas und der Milz sich eine Abnahme von 30,8 resp. 58,1 Proc. äufsert. 11. Der Typus, nach welchem die relativen Gewichte der Organe bei hungernden und durstenden Tauben sich verändern, ist bei Männchen und Weibchen derselbe, da die gefundenen Abweichungen fast ausschliefslich die Gröfse der Werthe, nicht aber den eigentlichen Charakter der Veränderung betreffen; besonders scharf tritt der Umstand hervor, dafs die Milz bei Männchen mehr an relativem Gewicht verliert, als bei Weibchen, die Oberschenkelknochen dagegen bei den letzteren mehr an relativem Gewicht gewinnen, als bei den erstgenannten. 12. Die Schwankungen, welchen die relativen Gewichte der Organe bei completer Inanition unterworfen sind und diejenigen ferner, welche die Werthe φ bei derselben erleiden, sind Erscheinungen, die von ganz verschiedenen Gesetzmäfsigkeiten abhängen.

R. Hemala[1]) hat einen Beitrag zur Frage nach dem *chemischen Aufbau* verschiedenartiger *Muskeln* bei einem und demselben Thiere geliefert. Er untersuchte von zwei (a. und b.) Hummern I. den Schwanzmuskel, II. den Scheerenmuskel, und zwar den Basaltheil, III. das Gallertgewebe an der Spitze der Scheere.

I.

	a.	b.
Trockensubstanz	20,47 bis 20,98	24,53 bis 24,97
Wasser	79,52 „ 79,01	75,66 „ 75,02
Asche	1,53 „ 1,80	1,74 „ 1,78
Fett	0,568 „ 0,586	0,679 „ 0,697

II.

	a.	b.
Trockensubstanz	17,45	21,88 bis 22,16
Wasser	82,55	78,11 „ 77,85
Asche	1,55	1,64 „ 1,68
Fett	0,62	0,543 „ 0,620

1) Chem. Centr. 1889a, 544.

III.

	a.	b.
Trockensubstanz	7,37 bis 7,72	19,66
Wasser	92,28 „ 92,62	80,33
Asche	2,67 „ 2,74	1,74
Fett	0,588 „ 0,59	0,349

Glycogen wurde in den Muskeln nicht gefunden.

N. Popoff [1]) hat eine Experimentaluntersuchung über die *Bildung von Serumeiweifs im Darmcanal* durchgeführt, welche ergab, dafs Magen*pepton* im Darme in Serumeiweifs umgewandelt wird, welches an seiner Wirkung auf das Herz erkannt wurde; eine solche Umwandlung erfuhr das Pankreaspepton nicht.

J. Brink [2]) hat in einem Aufsatze mit dem Titel: Ueber *synthetische Wirkung lebender Zellen* die Ergebnisse obiger Versuche von N. Popoff bestätigt und gezeigt, dafs auch beim wiederholten Durchleiten von Magenpeptonlösungen durch das Herz Serum*eiweifs* entsteht. Ferner wurde festgestellt, dafs ein Pilz, *Micrococcus restituens*, bei seinem Wachsthume in Albumoselösungen Serumeiweifs erzeugt. Zum Schlusse spricht sich Brink dahin aus, dafs durch die physiologische Reaction, nämlich durch die Eigenschaft, Muskeln leistungsfähig zu machen, das Serum*albumin* besser charakterisirt wird, als durch die üblichen chemischen Prüfungsmittel.

E. Lüdy [3]) hat Untersuchungen über die *Spaltung des Fettes* in den Geweben und über das Vorkommen von *freien Fettsäuren* in denselben angestellt. Leber, Niere, Muskel enthalten neben Neutralfett Seifen und freie Fettsäuren, in den Drüsenorganen beträgt die Menge der freien Säuren mehr, als im Muskel. Beim Aufbewahren des Fleisches nimmt die Menge der Fettsäuren zu. Die fettspaltende Wirkung der verschiedenen Organe ist abhängig von der Menge des zugesetzten Alkali. Die stärkste Wirkung kommt dem Pankreas und der Leber zu, bedeutend geringer ist die Wirkung des Muskels. Bedeutende Fettspaltung durch Bacterien wurde auch beobachtet.

---

[1]) Zeitschr. Biol. 25, 427. — [2]) Daselbst, S. 453. — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 295; Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 25, 347.

A. Gruenhagen[1]) hat Untersuchungen über *Fettresorption im Darme* ausgeführt.

Die Resultate einer von E. Voit und A. Constantinidi[2]) ausgeführten Untersuchung über die *Kost eines Vegetariers* hat C. Voit mitgetheilt und daran eine eingehende Besprechung der Ernährungsweise der Vegetarier geknüpft.

O. Kellner und Y. Mori[3]) haben Untersuchungen über die *Ernährung der Japaner* ausgeführt.

F. Erismann[4]) besprach die *Ernährungsverhältnisse* der *Arbeiterbevölkerung* in *Centralrufsland*.

Muneo Kumagawa[5]) hat vergleichende Untersuchungen mit *gemischter* und *rein vegetabilischer Kost unter Berücksichtigung des Eiweifsbedarfes* ausgeführt. Er fafst die Hauptresultate in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Vermuthung, dafs die Zufuhr genügender Mengen *Calorien* für die Nahrung allein mafsgebend ist, um den Stoffbestand des Organismus zu erhalten, und dafs es bis auf eine geringe Eiweifsmenge ganz gleichgültig ist, in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Nahrungsstoffe aufgenommen werden, ist durch die Versuche bestätigt worden. 2. Es ist möglich, dafs ein erwachsener Mann mit einer Kost, deren Gehalt an auszunutzendem Eiweifs geringer ist, als der Verbrauch beim Hunger, sich nicht nur ins Stickstoffgleichgewicht setzt, sondern unter Umständen sogar Eiweifs im Körper ansetzen kann, wenn nur der Bedarf an Calorien durch genügende Aufnahme von Fett oder Kohlenhydraten gedeckt wird.

G. Klemperer[6]) ist durch Untersuchungen über den *Eiweifsbedarf in gesunden und einigen krankhaften Zuständen* zu dem Resultate gekommen, dafs mit sehr kleinen Eiweifsmengen bei reichlicher stickstofffreier Kost das Stickstoffgleichgewicht herzustellen ist. Bei fieberhaften Processen, Anämien, Leukämien, Carcinom, Phthisis pulmonum, konnte durch viel Fett eine Verringerung des Eiweifszerfalles bewirkt werden.

---

[1]) Biederm. Centr. 18, 617. — [2]) Zeitschr. Biol. 25, 232. — [3]) Daselbst, S. 102. — [4]) Chem. Centr. 1889 a, 601. — [5]) Daselbst 1889 b, 147. — [6]) Daselbst, S. 148.

R. Neumeister[1]) hat durch Versuche, welche das Schicksal der *Eiweifsnahrung* im Organismus betreffen, am Kaninchen nachgewiesen, dafs die bei der Verdauung gebildeten *Peptone* nicht resorbirt und nicht im Blute nachgewiesen werden können. Als Peptonlösung durch die Leber eines lebenden Hundes geleitet wurde, glich der nach vier Stunden entleerte Harn einer concentrirten Peptonlösung; Leber, Galle, Niere und Milz waren peptonfrei. In die Blutgefäfse eingespritzte Peptone werden nicht mit den Darmsecreten in den Darmcanal ergossen. Der Dünndarminhalt gefütterter und hungernder Kaninchen ist stets peptonfrei, Eiweifskörper müssen daher als *Syntonin* oder primäre *Albumosen* resorbirt werden. Rohes Hühnereiweifs, intravenös einverleibt, erscheint im Harne und wird somit nicht genug assimilirt, dagegen wird Hühnereiweifs, das zuvor mit Salzsäure oder Kalilauge in Syntonin resp. Albuminat verwandelt wurde, nach directer Einführung in die Blutbahn assimilirt, im Harn (der Versuchshunde) fand sich keine Spur von Eiweifs. Derselbe Erfolg wurde erzielt mit Syntonin aus Rindermuskeln, mit Phytovitellin aus Kürbissamen und mit Serumalbumin vom Rinde. Durch Zerfall von Blutkörperchen abgespaltenes Hämoglobin geht bekanntlich auch in den Harn über, wird somit nicht völlig assimilirt. Milchcaseïn, als neutrale Natronverbindung einem Hunde in die Vena pediaea eingespritzt, bewirkte stark eiweifshaltigen Harn. Es dürfte die Caseïnfällung im Magen dazu da sein, um die Aufnahme von unverändertem Caseïn in das Blut zu verhindern,

R. H. Chittenden[2]) berichtet über Untersuchungen, welche angestellt wurden, um den *Einflufs* von *Urethan*, *Antipyrin* und *Antifebrin* auf den *Eiweifsumsatz* kennen zu lernen. Urethan setzt den Eiweifsumsatz herab, desgleichen das Antipyrin, während Antifebrin eine geringe Steigerung verursacht.

G. Arthaud und L. Butte[3]) haben an Thierversuchen die Frage der Pathogenese des *Diabetes* studirt.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 294. — [2]) Zeitschr. Biol. 25, 496. — [3]) Compt. rend. 108, 188.

E. Livierato[1]) untersuchte die Schwankungen der vom *Diabetiker ausgeschiedenen Kohlensäure* bei wechselnder Diät und medicamentöser Behandlung. Er zieht folgende Schlüsse: 1. Bei gewöhnlicher Kost ist die ausgeathmete Kohlensäure mehr als um die Hälfte vermindert. 2. Bei gemischter Kost ohne Amylaceen nahm das Körpergewicht des mageren Diabetikers ab, das des fetten Diabetikers zu; die *Zucker*ausscheidung nahm in beiden Fällen ab, die Kohlensäureausscheidung nahm zu, ohne die Norm zu erreichen. 3. Bei ausschliefslich eiweifshaltiger Diät nahm das Körpergewicht des fetten und des wenig abgemagerten Diabetikers erheblich zu, die Zuckerausscheidung nahm ab, die Kohlensäureausscheidung dagegen zu; bei dem stark mageren Diabetiker nahmen Körpergewicht und Zuckerausscheidung ab, die Kohlensäureausscheidung blieb stationär. 4. Bei derselben Diät und gleichzeitigem Gebrauch von *Natriumdicarbonat* nahm das Körpergewicht in allen untersuchten Fällen zu, die Zuckerausscheidung ab, die Kohlensäure gelangte bis zur normalen Höhe, in einem Falle übertraf sie dieselbe sogar. 5. Die Zugabe von Milch zur Kost bewirkte immer vermehrten Zuckergehalt des Harnes, Verminderung der Kohlensäure und bei dem stark abgemagerten Diabetiker auch Verminderung des Körpergewichtes. 6. Bei gemischter Kost und gleichzeitiger Darreichung von Milchsäure nahm das Körpergewicht des mageren Diabetikers ab oder blieb unverändert, der Zuckergehalt des Harnes, sowie die Kohlensäure waren entweder stationär oder vermehrt. 7. Bei gewöhnlicher Kost und gleichzeitiger Darreichung von Milchsäure nahm das Körpergewicht beim fetten, sowie beim stark abgemagerten Diabetiker ab, bei dem wenig abgemagerten dagegen zu, die Zuckerausscheidung war entweder stationär oder bedeutend gesteigert, die Kohlensäure in einem Falle gesteigert, in zwei Fällen herabgesetzt. 8. Bei gewöhnlicher Diät und gleichzeitigem Gebrauche von Natriumdicarbonat nahm das Körpergewicht beim fetten und mageren Diabetiker zu, die Zuckerausscheidung beim fetten war stationär, beim mageren vermindert, die Kohlensäure-

[1]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 25, 161.

ausscheidung beim mageren vermindert, beim fetten bis zur Norm erhöht. 9. Die ausgeathmete Kohlensäure befindet sich gewöhnlich im umgekehrten Verhältnisse zur Zuckermenge des Harnes.

Lewin[1]) hat *Stoffwechseluntersuchungen* bei *Fettleibigkeit* ausgeführt.

Fichtner[2]) hat den *Globulingehalt der Ascitesflüssigkeit* bestimmt. Derselbe erwies sich nach zehn Untersuchungen als unregelmäfsig schwankend von Spuren bis 2 Proc. und zeigte weder zur Dichte der Flüssigkeit, noch zum Gesammteiweifsgehalte ein constantes Verhältnifs.

W. Prausnitz[3]) hat eine Untersuchung über die *Ausnutzung der Kuhmilch*[4]) im menschlichen Darmcanal durchgeführt, aus welcher hervorgeht, dafs Kuhmilch von allen animalischen und den meisten vegetabilischen Nahrungsmitteln im Körper des Erwachsenen am schlechtesten ausgenutzt wird.

Derselbe[5]) hat die *Ausnutzung der Bohnen im Darmcanale des Menschen* untersucht.

A. Wynter Blyth[6]) hat Versuche über den *Nährwerth des Weizenmehls* angestellt.

G. Gottwald[7]) hat durch Fütterungsversuche nachgewiesen, dafs alle Bestandtheile der *Rofskastanien*, mit Ausnahme der stickstoffhaltigen Bestandtheile, in sehr hohem Grade verdaut werden.

Untersuchungen über die *Athmung* liegen vor von J. Geppert und N. Zuntz[8]), A. Loewy[9]), C. Lehmann[10]), J. Cohnstein und N. Zuntz[11]), N. Zuntz[12]).

W. Marcet[13]) hat chemische Untersuchungen über die

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 9, 256. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 371. — [3]) Zeitsch. Biol. 25, 533; Biederm. Centr. 18, 688. — [4]) JB. f. 1882, 1210. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 854. — [6]) Chem. Centr. 1889b, 1054; Lond. R. Soc. Proc. 45, 549. — [7]) Chem. Centr. 1889a, 29. — [8]) Ber. 1889, 411; Pflüger's Arch. Physiol. 42, 189. — [9]) Ber. 1889, 413; Pflüger's Arch. Physiol. 42, 245, 281. — [10]) Ber. 1889, 414; Pflüger's Arch. Physiol. 42, 284. — [11]) Ber. 1889, 414; Pflüger's Arch. Physiol. 42, 342. — [12]) Ber. 1889, 416; Pflüger's Arch. Physiol. 42, 408. — [13]) Lond. R. Soc. Proc. 46, 340.

menschliche Athmung angestellt und dabei insbesondere den Einflufs der Ortshöhe und der Nahrung berücksichtigt.

A. Löwy[1]) hat den *Einflufs der Abkühlung auf den Gaswechsel des Menschen* untersucht.

Chr. Bohr[2]) hat Untersuchungen über den *Gaswechsel* durch die Lunge angestellt. Bei einer Reihe von Versuchen war die Tension der Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft gröfser, als im Blute. Daraus ist zu schliefsen, dafs die *Kohlensäure*ausscheidung nicht durch einfache Diffusion in den Lungen erfolgt, sondern das Product der Lungenthätigkeit, einer Art Drüsenwirkung, ist. In ähnlicher Art folgt daraus, dafs die Sauerstofftensionen im Blute höher sind, als in der Exspirationsluft, dafs die Diffusionshypothese nicht ausreicht, um die Athmungsvorgänge zu erklären.

Speck[3]) hat Untersuchungen über die *Veränderungen des Athemprocesses durch Muskelthätigkeit* angestellt.

V. Grandis[4]) hat den *Einflufs der Muskelarbeit, des Hungers* und der *Temperatur* auf die *Production* der *Kohlensäure* und die *Verminderung des Körpergewichtes* untersucht.

Ch. Richet[5]) hat Untersuchungen über die *Regulirung* der *respiratorischen Verbrennung* durch das Nervensystem ausgeführt.

K. B. Lehmann[6]) hat Fuchs veranlafst, die *Inspirationsluft*, welche sich in der Nähe der Respirationsorgane befindet, zu untersuchen; es wurde gefunden, dafs die in der Nähe der Nasenspitze entnommene Luft zwei- bis sechsmal mehr *Kohlensäure* enthält, als die betreffende Zimmerluft.

G. v. Hofmann-Wellenhof[7]) hat die Versuche von Brown-Séquard und d'Arsonval[8]) controlirt und ist dabei zu dem Ergebnisse gelangt, dafs die *Exspirationsluft* gesunder Menschen, wenigstens in der Norm, keine *giftigen Bestandtheile* enthält.

Brown-Séquard und d'Arsonval[9]) haben durch neue[10])

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 880. — [2]) Daselbst 1889a, 28. — [3]) Daselbst, S. 224. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 312. — [5]) Compt. rend. 109, 190. — [6]) Chem. Centr. 1889b, 373. — [7]) Daselbst 1889a, 609; Biederm. Centr. 18, 460. — [8]) JB. f. 1888, 2443. — [9]) Compt. rend. 108, 267. — [10]) Vgl. JB. f. 1888, 2443.

Versuche nachzuweisen versucht, das die *Exspirationsluft* giftig wirkt und dafs dabei die in ihr enthaltene Kohlensäure nicht in Betracht kommt.

Berthelot[1]) hat einen Beitrag zur Lehre von der *thierischen Wärme* geliefert. Er bestimmte die bei der *Einwirkung von Sauerstoff auf venöses Blut* entwickelte Wärme; dieselbe beträgt für ein Molekulargewicht aufgenommenen Sauerstoffs + 14,77 Cal im Mittel. Bei der Aufnahme von einem Molekulargewicht *Kohlenoxyd* durch Blut ist die entwickelte Wärme gleich + 18,7 Cal. Die bei der Aufnahme des Sauerstoffs entwickelte Wärme beträgt ungefähr $^1/_7$ von der, welche bei der Oxydation von Kohlenstoff durch dieselbe Sauerstoffmenge entsteht. Die thierische Wärme läfst sich demnach in zwei Theile zerlegen, der eine, ungefähr $^1/_7$ entwickelt sich in den Lungen durch die Fixation des Sauerstoffs, während die übrigen $^6/_7$ sich durch die Oxydations- und Hydratationsvorgänge im Organismus bilden. Berthelot bespricht noch die Schwierigkeiten, welche sich in Folge äufserer Verhältnisse darbieten bei der Untersuchung des Problems, ob das Blut in den Lungen erwärmt wird.

C. Rosenthal[2]) hat *calorimetrische Untersuchungen* über die Wärmeproduction und Wärmeabgabe des Armes an *Gesunden* und *Kranken* ausgeführt.

Derselbe[3]) hat Untersuchungen über den *Einflufs der Körpergröfse*, sowie der *Ernährung*[4]) auf die *Wärmeproduction* angestellt.

R. Neumeister[5]) veröffentlichte Beiträge zur *Chemie der Verdauungsorgane.* Bei der *Pepsin*verdauung wird *Eiweifs* ohne tiefere Spaltung schliefslich in Pepton umgewandelt; bei der *Trypsin*verdauung zerfällt die Hälfte des Eiweifsmoleküls in Leucin, Tyrosin und einen mit Chlor oder Brom sich violett färbenden Körper; dieser letztere entsteht auch bei der Fäulnifs, sowie bei längerer Einwirkung von Barytwasser auf *Fibrin* im Wasserbad. Leucin und Tyrosin treten bei der Pepsinverdauung nur au

[1]) Compt. rend. 109, 776. — [2]) Ber. 1889, 410. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 351. — [4]) Daselbst, S. 353. — [5]) Daselbst 1889b, 373.

wenn Verunreinigungen durch die Magenschleimhaut nicht abgehalten sind; der mit Chlor sich violett färbende Körper entsteht bei Anwendung reinen Pepsins nicht. Kupfersulfat in neutraler, Kaliumquecksilberjodid in saurer Lösung, ferner überschüssige Pikrinsäure verändern Peptone nicht, die beiden letzteren fällen aber beigemengte *Albumosen*. Zur Fällung der *Peptone* eignet sich Gerbsäure in schwach essigsaurer Lösung, welche aber im Ueberschufs den Niederschlag wieder löst. Phosphorwolframsäure fällt Pepton unvollständig, sie fällt nicht einmal Deuteroalbumose vollständig. Quecksilberchlorid fällt Amphopepton aus genau neutraler Lösung vollständig, dagegen Antipepton unvollständig.

C. Schipiloff[1]) hat die *Wirkung des Pepsins auf andere Fermente* geprüft und gefunden, dafs das Pepsin die Wirkungen von Diastase, Emulsin, Papaïn, sowie zweier aus Leber und Niere dargestellter hydrolytischer Fermente, endlich die Wirkung von aus Bacterien ausgezogenen Fermenten aufhebt.

A. Stutzer[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über *künstliche Verdauung* fortgesetzt. Er zieht aus Seinen Versuchen folgende Schlüsse: 1. Durch Einwirkung von 400 ccm Magensaft (0,2 Proc. ClH enthaltend) auf 2 g eines vegetabilischen Futtermittels wird, ohne nachfolgende Pankreasverdauung, eine etwas geringere Menge Stickstoff gelöst, als durch 250 ccm Magensaft, wenn man deren Säuregehalt allmählich bis zu 1 Proc. HCl anreichert. 2. Läfst man, wie bei den Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Proteïnstoffe stets erforderlich, auf die zu prüfende Substanz zuerst Magensaft und dann alkalische Pankreasflüssigkeit einwirken, so scheint es gleichgültig zu sein, ob man bei Anwendung von 2 g des lufttrockenen, vegetabilischen Futtermittels 250 ccm Magensaft nimmt und die Säure allmählich bis zu 1 Proc. HCl. anreichert oder statt dessen 400 ccm gebraucht bei gleichbleibendem Säuregehalt von 0,2 Proc. HCl. Indefs ist bei Benutzung von 400 ccm Magensaft eine mindestens 24 stündige Er-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1054. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 36, 321. — [3]) JB. f. 1887, 2319.

wärmungsdauer dieser Verdauungsflüssigkeit auf 37 bis 40° erforderlich, während bei Verwendung von 250 ccm Magensaft und Anreicherung bis zu 1 Proc. HCl schon eine zehnstündige Erwärmung genügt.

E. F. Ladd [1]) hat vergleichende Untersuchungen über künstliche und natürliche *Verdauung* der *Futterstoffe* angestellt, um die Verdaulichkeit der letzteren zu bestimmen; Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die *Pepsin*verdauung ist ein brauchbares Mittel zur Bestimmung der Verdaulichkeit der *Eiweifs*körper und der Futterstoffe. 2. Die aus den natürlichen Verdauungsversuchen für die Eiweifskörper gewonnenen Verdaulichkeitscoëfficienten sind zu niedrig. 3. Die von deutschen Forschern angegebene Verdaulichkeit des Kornmehls für Wiederkäuer scheint zu grofs zu sein. 4. In vielen Futterstoffen scheint alles Eiweifs in verdaulicher Form enthalten zu sein. 5. Die Verdauung der Fäces mit einer Pepsinlösung giebt in den meisten Fällen Resultate, welche gröfser sind als die, welche der Verdauung im Thiere entsprechen.

J. Pohl [2]) hat im Anschlusse an die Untersuchungen von F. Hofmeister [3]) über *Resorption* und *Assimilation der Nährstoffe* die Vermehrung der farblosen Zellen im Blute nach Nahrungsaufnahme studirt.

C. Wurster [4]) hat die Bildung von *salpetriger Säure* und *Salpetersäure* im *Speichel* aus Wasserstoffsuperoxyd und *Ammoniak* nachgewiesen.

M. L. Ilosvay de N. Ilosva [5]) hat bestätigt [6]), dafs der *Speichel des Menschen salpetrige Säure* enthält; ebenso hat Er in der *Exspirationsluft* [7]) *salpetrige Säure* nachgewiesen.

G. Sticker [8]) behandelte die *Chemie des Speichels*. Das specifische Gewicht des menschlichen Speichels schwankt zwischen 1,002 und 1,008; durch vegetabilische Nahrung wird es erniedrigt, Abends und unmittelbar nach der Mahlzeit ist es gröfser, als Morgens und im nüchternen Zustande; in letzterem Falle ist der

---

[1]) Am. Chem. J. 11, 169. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 25, 31. — [3]) JB. f. 1887, 2319. — [4]) Ber. 1889, 1901. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 2, 388. — [6]) JB. f. 1862, 98. — [7]) Vgl. JB. f. 1870, 209. — [8]) Chem. Centr. 1889a, 600.

Speichel sauer, im ersteren alkalisch. Amylaceen in der Nahrung steigern die alkalische Reaction, Fleischkost setzt sie herab. Ein Pferd sondert in 24 Stunden 4 bis 6 kg Speichel ab, ein erwachsener Mensch 500 bis 1500 g, der Hund noch weniger; am meisten Speichel haben die Samenfresser. Hinsichtlich der *diastatischen* Wirkung übertrifft der Speichel des omnivoren Menschen den jedes anderen Geschöpfes. In den beiden ersten Lebensmonaten des Kindes wird die diastatische Wirkung vermifst, sie tritt erst gegen Ende des ersten Lebensjahres auf. Alkohol lähmt, gröfsere Mengen von Alkali und Säure hemmen, *Carbolsäure* und *Salicylsäure* (aber nicht ihr Natronsalz) hemmen oder vernichten die diastatische Wirkung. Verschiedene Substanzen regen die Fermentwirkung des Speichels an, wenn sie in kleinen Mengen zugesetzt werden, wie Chinin, Strychnin, Morphin und Kochsalz. Die Speichelabsonderung wird durch verschiedene Substanzen mannigfach beeinflufst. Bei Blutzersetzung tritt oft blutiger Speichel auf, bei mehrtägiger Harnunterdrückung bemerkt man *Harnstoff*, bei Urämie kohlensaures Ammon im Speichel. Nach Einnahme von Jod- oder Bromverbindungen erscheinen *Jod* und *Brom* sehr bald im Speichel, Quecksilber geht erst in den Speichel über, wenn der Organismus mit diesem Metalle völlig gesättigt ist.

E. Sehrwald[1]) hat die Frage, was die *Selbstverdauung des lebenden Magens* verhindert, experimentell bearbeitet. Er zieht aus Seinen Versuchen den Schlufs, dafs die Diffusion, soweit sie im Leben in Betracht kommt, zu gering ist, um die Schleimhaut dauernd neutral zu erhalten und dafs zum Schutze der Schleimhaut gegen die verdauende Wirkung eine active Leistung der Zellen, vor Allem der Epithelien der Schleimhaut, vielleicht aber auch der übrigen Zellen der Magenwandung nothwendig ist.

E. Drechsel[2]) wies nach, dafs E. Külz[3]) auf Grund Seiner einschlägigen Versuche nicht berechtigt war, zu behaupten, dafs *Bromide und Jodide von der Magenschleimhaut zerlegt* werden,

---

[1]) Chem. Centr. 1889 a, 547. — [2]) Zeitschr. Biol. 25, 396. — [3]) Vgl. JB. f. 1887, 2323.

da salzsaures Chinin sich sowohl mit Jodkalium, als auch mit Bromkalium theilweise umsetzt.

Th. Rosenheim[1]) hat die *Säuren des gesunden und kranken Magens* bei Einführung von *Kohlenhydraten* untersucht. Der Magen wurde ausgespült, dann Weiſsbrot und lauwarmes Wasser eingeführt. Bei Gesunden fanden sich flüchtige Säuren nur in Spuren. Freie Salzsäure erschien bald, nahm schnell zu und erhielt sich auf der Höhe bis zur völligen Entleerung des Chymus. Bei pathologischer Hyperacidität betrug die Salzsäure schon nach 15 Minuten mehr als 1 prom., bei Carcinom stieg sie in einigen Fällen wenig über 0,1 prom. Milchsäure war vom Anfange bis zum Ende der Magenverdauung vorhanden. Die widersprechenden Angaben von Ewald und Boas (1886) sind durch die Mangelhaftigkeit der angewandten Reactionen zu erklären. Ewald und Boas[2]) vertheidigen die von Ihnen angewendeten Reactionen.

H. Zechnissen[3]) hat folgendes Verhalten der *Kartoffelstärke im menschlichen Magen* beobachtet: Gelöste Stärke geht im Magen bei schwach salzsaurer Reaction schnell in Maltose und Dextrin über; bei Anwesenheit von viel Salzsäure wird wenigstens ein Theil der Stärke niedergeschlagen.

C. H. Hildebrand[4]) ermittelte bezüglich der *Magenverdauung bei Phthisikern*, daſs in gewissen Fällen freie Salzsäure im Magen vorhanden sei, in anderen nicht, je nach dem Fieber. Geringe Aenderungen in der Temperatur bedingen das wechselnde Verhalten. Bei Temperaturen über 37,8° konnte freie Salzsäure nicht nachgewiesen werden.

C. Bastianelli[5]) ermittelte Folgendes über die *physiologische Bedeutung des Darmsaftes* vom Hunde: *Stärke* wird auch bei Gegenwart von Thymol verzuckert, *Rohrzucker* rasch invertirt. Coagulirtes Eiereiweiſs wird nicht verändert, Fibrin bleibt im neutralen Darmsafte unverändert, nach dem Ansäuern quillt es auf. Demnach sondern die Eingeweide ein für Saccharose und

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 62; Arch. pathol. Anat. 111, 414. — [2]) Ber. (Ausz.) 1889, 63. — [3]) Centr. med. Wissensch. 1888, 593, 609; Ber. (Ausz.) 1889, 63; Biederm. Centr. 18, 189. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 52. — [5]) Daselbst 1889a, 603.

Stärke actives Ferment ab, das in geringem Grade die Eigenschaften der diastatischen Enzyme zeigt und nur in geringer Menge in der Darmschleimhaut enthalten ist.

G. Gottwald[1]) hat den *Einflufs der Kohlenhydrate* auf die *Darmfäulnifs* untersucht. Als Versuchsthiere dienten Hammel. Die Resultate fafst Er in folgenden beiden Sätzen zusammen: Durch die Zugabe von Stärke und Zucker wird die Darmfäulnifs nicht unbedeutend verringert. Die Verdauungsdepression ist wahrscheinlich zum Theil wenigstens auf die fäulnifshemmende Wirkung der Kohlenhydrate zurückzuführen.

L. Nencki[2]) hat in *menschlichen Excrementen* Spuren von *Methylmercaptan* nachgewiesen und schliefst daraus, dafs dies auch ein Bestandtheil der *Darmgase* sei.

H. Weiske[3]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *stickstoffhaltigen Bestandtheile* in den *Fäces* der *Herbivoren* geliefert. Es wurden die Heufäces eines Hammels untersucht, um festzustellen, ob die in ihnen enthaltenen *Nucleïne* nach den Angaben Liebermann's[4]) durch Säuren leicht zerlegbar seien; dabei ergab sich, dafs die mit verdünnter Salpetersäure extrahirten stickstoffhaltigen Fäcesbestandtheile die von Liebermann bei Hefennucleïn gefundenen Eigenschaften nicht erlangen, sondern der Hauptsache nach unverdaulich bleiben.

Kuhn[5]) hat, wie Gruenhagen mittheilt, nachgewiesen, dafs im *humor aqueus*[6]) von Rindsaugen aufser Paramilchsäure noch zwei andere, bisher nicht bekannte Bestandtheile enthalten sind, von denen der eine rechtsdrehend ist, der andere alkalische Kupfer- und Quecksilberlösungen in der Wärme reducirt. Traubenzucker enthält diese Lymphflüssigkeit nicht.

R. Benedikt und K. Hazura[7]) haben einen Beitrag zur Kenntnifs der Zusammsetzung der festen *Fette* des *Thier*- und *Pflanzenreiches* geliefert. Sie wollten eine Methode finden, welche den Nachweis gestattet, ob ein gegebenes Elaïn des

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 29. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 862. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 438. — [4]) JB. f. 1888, 2343. — [5]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 377. — [6]) JB. f. 1879, 876. — [7]) Monatsh. Chem. 10, 353.

Handels aus einem animalischen oder vegetabilischen Fette dargestellt ist. Bei der vergleichenden Untersuchung von Palmöl, Cacaobutter, Rindertalg und Schweinefett ergab sich, dafs in den beiden *thierischen* Fetten *Linolsäure* nicht enthalten ist, während sich dieselbe in den *pflanzlichen* Fetten findet. Benedikt und Hazura halten es für wahrscheinlich; dafs sich die Pflanzenfette von den Fetten der Landsäugethiere ganz allgemein durch einen Gehalt an Linolsäure unterscheiden; Sie empfehlen, bei der Darstellung reiner Oelsäure von animalischen Fetten, am besten von Rindertalg oder Schweinefett, auszugehen.

K. B. Lehmann[1]) hat folgenden Versuch angestellt, um zu beweisen, dafs sich *Leichenwachs* auch aus *Eiweifs* bilden könne. Aus einem Filet vom Pferde wurden zwei Fleischstücke ausgeschnitten, das eine in Alkohol conservirt, das andere in einem Tüllsack in eine Flasche gebracht, durch welche $7^1/_2$ Monate lang ein continuirlicher Strom von Mangfallwasser hindurchflofs. Das Fleisch war nach dieser Zeit in eine an weichen Käse erinnernde Masse von schwach fauligem Geruch verwandelt und zeigte unter dem Mikroskope nur körnige und schollige Massen. Die chemische Untersuchung ergab für das in Alkohol aufbewahrte Fleischstück 3,66 Proc. Neutralfett, für das gewässerte Fleisch dagegen 1 Proc. Neutralfett, 2,27 Proc. freie Fettsäuren und 3,99 Proc. Fettsäuren als Seifen. Es hatte also in dem gewässerten Fleische der Fettsäuregehalt um 100 Proc. zugenommen.

A. Santi[2]) beantwortet die Frage, ob das *menschliche Hautfett Lanolin* enthält, dahin, dafs weder in der Oberhaut, noch in der Cutis und im Oberhautfettgewebe der menschlichen Haut Spuren von Lanolin vorkommen, und dafs die Reactionen, welche auf Lanolin zu deuten schienen, auf Cholesterin zu beziehen seien. Das Cholesterin ist übrigens viel mehr verbreitet, als man bisher angenommen hat.

G. Thoiss[3]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des *Adenins*[4]) geliefert. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Adeninsilber ent-

---

[1]) Biederm. Centr. 18, 66. — [2]) Chem. Centr. 1889 b, 695. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 395. — [4]) JB. f 1888, 789.

steht ein Methylsubstitutionsproduct, dessen Reindarstellung aber noch nicht gelungen ist. Kochendes Benzylchlorid und Adenin liefern *Benzyladenin*, $C_5H_4N_5.CH_2.C_6H_5$, eine bei 259° schmelzende Base, welche mit Säuren krystallisirte Salze liefert. Durch nascirenden Wasserstoff wird aus dem Benzyladenin eine sehr leicht zersetzliche Verbindung gebildet. Wenn man die Gruppe $C_5H_4N_4$ *Adenyl* nennt, so ist das Adenin *Adenylimid* und das Hypoxanthin *Adenyloxyd*. Durch salpetrige Säure wird das Benzyladenin in Benzylhypoxanthin übergeführt; daraus geht hervor, dafs die im Adenin und Hypoxanthin enthaltene Gruppe Adenyl ein Wasserstoffatom enthält, welches durch Alkoholradicale ersetzt werden kann.

S. Schindler[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs des *Adenins*, *Guanins* und ihrer Derivate geliefert. Er hat zunächst eine Methode zur quantitativen Trennung von Adenin, Guanin, *Hypoxanthin* und *Xanthin* ausgearbeitet, sodann quantitative Bestimmungen dieser Basen in Hoden, Sperma und Thymusdrüse ausgeführt, wobei Er folgende procentische Werthe erhielt, auf trockene Substanz berechnet:

	Adenin	Hypoxanthin	Guanin	Xanthin
Hoden vom Stier	—	0,278	0,178	0,233
" " "	—	0,284	0,177	0,212
Sperma vom Karpfen . . .	2,278	0,3088	—	0,36
Thymusdrüse des Kalbes .	1,919	0,218	0,071	0,36

Durch Einwirkung der Fäulnifs geht Guanin in Xanthin über und Adenin in Hypoxanthin. In der Hefe wurde Guanin als deren Bestandtheil nachgewiesen. Aus Versuchen, welche über Selbstgährung der Hefe angestellt wurden, läfst sich nicht mit Sicherheit eine Umwandlung des Adenins in Hypoxanthin oder des Guanins mit Sicherheit erschliefsen, sie sind aber auch nicht im Widerspruche mit einer solchen Annahme. Die Zersetzung des Adenins erfolgt auch hier, sowie bei der Fäulnifs viel schneller, als die des Hypoxanthins und Xanthins.

H. Thierfelder[2]) hat nachgewiesen, dafs der sogenannte

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **13**, 432. — [2]) Daselbst **14**, 209.

Gehirnzucker, auch *Cerebrose*[1]) genannt, identisch mit der *Gala-tose* ist.

V. Grandis[2]) beschreibt kleine, farblose ***Krystalle***, welc im ***Kerne der Zellen der Niere und der Leber*** vom Hunde vo kommen und die von allen seither in Geweben angetroffen Krystallen verschieden sind.

R. Irvine und G. Sims Woodhead[3]) haben eine Unte suchung über die ***Kalkabscheidung der Thiere*** durchgeführt. I von den Meeresthieren grofse Mengen von kohlensaurem Ka abgeschieden werden, das Meerwasser aber nur wenig von dies Verbindung enthält, so lag die Vermuthung nahe, dafs die Thie aufgenommenes *Calciumsulfat* in *Carbonat* zu verwandeln vermöge Da die Frage sich an Seethieren nicht lösen liefs, wurden Henn als Versuchsthiere verwendet, denen man mit ihrem Futter Calciu sulfat reichte, während die Aufnahme von kohlensaurem Ka verhindert war. Aus dem Gewichte der während der Versuch dauer producirten Eierschalen folgt, dafs das aufgenomme Sulfat in Carbonat umgewandelt wurde.

G. Bunge[4]) hat weitere[5]) Untersuchungen über die *Athmu* der *Würmer* angestellt. Ascaris acus lebte nach vollständig Sauerstoffentziehung vier- bis sechsmal 24 Stunden. Versuc welche angestellt wurden, um die Stoffwechselproducte d Ascarisarten kennen zu lernen, ergaben, dafs die Ascariden, oh Sauerstoff aufzunehmen, eine sehr grofse Menge Kohlensäu ausscheiden und dafs unter den übrigen Spaltungsproduct weder Wasserstoff, noch sonst irgend eine reducirende Substa auftritt. Es ist wahrscheinlich, dafs die Darmparasiten v Organismen abstammen, die bereits im freien Zustande Ana robionten waren. Nur dadurch, dafs die Würmer als Schlamm bewohner eine Vorschule durchgemacht hatten, waren sie befähig in den Darm höherer Thiere einzuwandern. Die niederen Thie von denen die Würmer abstammen, waren wahrscheinlich Saue stoffathmer. Dafür spricht die Thatsache, dafs die Eier d

[1]) JB. f. 1882, 1220. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 51. — [3]) Daselb S. 469. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 318. — [5]) JB. f. 1888, 2436.

parasitischen Nematoden ohne Sauerstoffzutritt sich nicht entwickeln. Daraus erklärt sich, warum die Eier der Darmparasiten den Wirth verlassen müssen, in welchem der mütterliche Organismus alle Existenzbedingungen vorfindet.

H. Weiske [1]) hat Untersuchungen über Qualität und Quantität der *Vogelknochen* und *-Federn* in verschiedenen Altersstadien durchgeführt, welche folgende Resultate ergaben: Der Wassergehalt der frischen, fetthaltigen Vogelknochen vermindert sich von der Geburt der Thiere ab mit zunehmendem Alter; in dem untersuchten Falle bei den Hühnern von 77,6 bis 33,96 Proc.; bei den Raubvögeln beträgt er 22,84 resp. 25,63 Proc. Der Wassergehalt der Knochen von Vögeln ist demnach etwas gröfser, als der von Säugethieren. Der Fettgehalt in Procenten der wasserfreien Knochen ist bei den jungen Hühnern viel gröfser, als bei jungen Säugethieren; später zeigt sich ein umgekehrtes Verhältnifs. In den Hühnerknochen sinkt der Fettgehalt mit zunehmendem Alter, in den Säugethierknochen steigt er. Die organische Substanz der trockenen und fettfreien Hühnerknochen vermindert sich mit zunehmendem Alter der Thiere, der Stickstoffgehalt der organischen Knochensubstanz steigt dagegen. Der Mineralstoffgehalt von trockenen, fettfreien Vogelknochen wächst mit zunehmendem Alter, bleibt aber stets wesentlich kleiner, als der von Säugethierknochen. Die Zusammensetzung der Knochenasche verändert sich mit zunehmendem Alter der Vögel insofern, als der Gehalt an Kalk und Kohlensäure etwas steigt, derjenige an Magnesia abnimmt, während der Gehalt an Phosphorsäure ungefähr constant bleibt. Der Fluorgehalt der Vogelknochen ist gröfser, als der von Säugethierknochen und vermindert sich mit zunehmendem Alter. — Der Wassergehalt der frischen, fetthaltigen Federn ist bei jungen Thieren gröfser, als bei älteren, doch sind die Unterschiede hier viel geringer, als bei den Knochen. Der Fettgehalt der trockenen Federn ist viel kleiner, als der von Knochen und läfst nur individuelle Schwankungen erkennen. Der Mineralstoffgehalt der trockenen, fettfreien Federn ist geringer, als bisher angenommen wurde und

[1]) Landw. Vers.-Stat. 36, 81.

scheint vom Alter der Thiere wenig beeinflufst zu sein. Der Kalkgehalt wächst mit zunehmendem Alter, während die übrigen Mineralstoffe der Federn sich vermindern. Die Federn der fleischfressenden Raubvögel enthalten wesentlich weniger Mineralstoffe, als jene der Hühner. Die Flaumfedern, sowie die Fahnen und Kiele der grofsen Flügelfedern sind reicher an Mineralstoffen, als die übrigen Federn; die Flaumfedern enthalten am meisten Kieselsäure, die Fahnen am meisten Kalk.

M. Müller[1]) hat in *Bärenknochen* aus dem Diluvium *leimgebende Substanz* nachgewiesen.

R. Schütze[2]) hat aus den Mänteln von *Phallusia mammillaris* nach dem Auskochen mit Wasser, Behandeln mit Kalilauge, Salzsäure und Flufssäure eine weifse Substanz erhalten, welche der schon früher in den Mänteln der Tunicaten gefundenen *Cellulose* entspricht. Sie enthält 43,47 Proc. C, 6,25 Proc. H, sie löst sich in Kupferoxydammoniak; Chlorzinkjodlösung, sowie Jod und Schwefelsäure färben sie roth bis violett, Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen daraus ein explosives, zum Theil in Aether lösliches *Cellulosenitrat.* Im ätherischen Auszuge der Mäntel wurden Cholesterin, Fett und freie Fettsäuren gefunden. Die Asche der entfetteten Mäntel bestand aus:

SiO_2	2,76 Proc.	$Ca_3P_2O_8$	3,91 Proc.
Al_2O_3	9,52 „	$CaCO_3$	49,22 „
Fe_2O_3	15,81 „	$MgCO_3$	6,03 „
P_2O_5 (an Al u. Fe geb.)	12,72 „		

F. Gowland Hopkins[3]) hat aus den Flügeln verschiedener *Schmetterlinge* einen *gelben Farbstoff* dargestellt, welcher beim Kochen mit Salzsäure Harnsäure liefert und ein Condensationsproduct der *Harnsäure* mit der Mykomelsäure sein dürfte.

L. Oelkers[4]) hat in den *Bandwürmern* eines mit Quecksilbersalbe behandelten Syphilitikers *Quecksilber* nachgewiesen.

G. Walter[5]) hat eine Untersuchung der *Schalenhäute* von *Protopterus annectens* geliefert. Die lufttrockene Substanz ent-

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1336. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 588. — [3]) Daselbst, S. 469. — [4]) Ber. 1889, 3316. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 464.

hält 6,88 Proc. Wasser und 28,165 Proc. Asche; es wurde auch die Anwesenheit von Eiweifskörpern nachgewiesen. Die Asche enthält in 100 Thln.:

Fe_2O_3	9,826 Proc.	SiO_2	35,838 Proc.
Al_2O_3	5,491 „	P_2O_5	4,107 „
CaO	36,127 „	SO_3	3,614 „
K_2O	0,836 „	CO_2	2,157 „
Na_2O	1,415 „	Mg, Cl	Spuren

Der Stickstoffgehalt beträgt, auf aschefreie Substanz berechnet, 13,228 Proc. — Nach allen Resultaten der chemischen und mikroskopischen Untersuchung ergiebt sich, dafs die Natur der Hüllen des Protopterus keine einheitliche ist, deren Entstehung man sich wohl durch die Annahme vorstellen kann, dafs sich das Thier zur Zeit, wo es sich zu seinem Sommerschlafe anschickt, mit einem an Kalksalzen und Eiweifsstoffen reichen, schleimigen Secret überdeckt, das, bis zu einer äufserst geringen Tiefe das Erdreich durchdringend, mit dessen feinsten Partikeln verklebt und mit der zunehmenden Austrocknung des Flufsschlammes zu den häutigen Kapseln verhärtet.

L. Lenz [1]) hat einige Beobachtungen über *Pferdefett* mitgetheilt. Dasselbe ist schon bei 20° eine durchsichtige Flüssigkeit. Beim Ranzigwerden wird Sauerstoff aufgenommen; die Gewichtszunahme betrug im ersten Jahre 2,7 Proc., im zweiten Jahre 0,79 Proc.

A. Gautier und L. Morgues [2]) haben in den gefärbten Sorten des *Stockfischleberthranes* Amine resp. *Alkaloïde* nachgewiesen, und zwar ein *Butylamin*, ein *Amylamin*, ein *Hexylamin*, ein *Dihydrolutidin*, $C_7H_{11}N$, *Asellin*, $C_{25}H_{32}N_4$, *Morrhuin*, $C_{19}H_{27}N_3$, sowie *Morrhuinsäure*, $C_9H_{13}NO_3$. Die meisten dieser Substanzen wirken lebhaft auf den thierischen Organismus ein, einige von ihnen sind sehr giftig. Aufser diesen Substanzen enthält der Leberthran eine kleine Quantität von *Lecithinen*, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure, sowie Phosphor, Brom und Jod in

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 28, 441; Ber. (Ausz.) 1889, 704. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 2, 213.

organischen Verbindungen, welche letztere erst nach total Zerstörung des Oeles durch energische Oxydation nachgewiese werden können. Das aus dem Leberthran abgeschiedene Dihydr lutidin ist das erste bekannt gewordene Hydrolutidin, es hat d Constitution eines Dimethyldihydropyridins. Die Morrhuinsäu enthält auch einen Pyridinkern, sie ist aber keine Pyridincarbo säure, da seine Carboxylgruppe nicht direct mit der Pyridinket verbunden ist.

Chr. Steenbuch[1]) hat in dem *Oel* von *Delphinus phocaen* einen bedeutenden Gehalt der Ester flüchtiger Fettsäuren nac gewiesen, unter denen besonders die *Valeriansäure* zu nennen i Steenbuch erinnert an die Schwierigkeiten, welche für d Untersuchung verfälschter Butter erwachsen würden, wenn z Fälschung solche Fette mit hohem Gehalte an flüchtigen Fet säuren verwendet würden.

Ed. v. Raumer[2]) hat durch Untersuchung von mehrer Proben unverfälschten *Honigs* festgestellt, dafs die von Sieben angegebene Methode zur Beurtheilung der Honige nicht brauc bar sei, da auch im Naturhonig rechtsdrehende unvergährba Substanzen vorkommen. Die Versuche, die Natur der letzter festzustellen, haben noch nicht zu einem definitiven Resulta geführt.

A. von Planta[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über d *Futtersaft der Bienen* fortgesetzt, und zwar auf den Futterbr der Arbeitsbiene ausgedehnt. Die Annahme, dafs die Bienen de Futterbrei, je nach dem Nährzweck, welchen derselbe erfüll soll, eine bestimmte Zusammensetzung geben, wird nun als b wiesen betrachtet. Es wird ein Ueberblick über die Unterschie gegeben, welche sich hinsichtlich der Zusammensetzung zwische den Futterbreien der verschiedenen Larvenarten finden und dere Bedeutung erörtert.

N. Zuntz und C. Lehmann[6]) haben Untersuchungen üb den *Stoffwechsel des Pferdes bei Ruhe und Arbeit* angestellt.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 64. — [2]) Daselbst, S. 607. — [3]) JB. 1884, 1670. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 552. — [5]) JB. f. 1888, 243 — [6]) Chem. Centr. 1889a, 353.

Von Ellenberger und Hofmeister[1]) liegen Untersuchungen vor über die *Verdauung des Schweines.*

Dastre und P. Loye[2]) berichteten über das *Waschen des Blutes.* Sie injicirten einem Kaninchen allmählich eine grofse Menge physiologischer Kochsalzlösung durch eine Marginalvene des Ohres. Wenn pro Minute nicht mehr als 3 ccm der Salzlösung pro Kilogramm eingeführt werden, treten schädliche Folgen nicht ein; wenn etwa ebensoviel injicirt ist, als die Blutmenge beträgt, so wird der weitere Ueberschufs durch die Nieren ausgeschieden, und von der zurückgehaltenen Salzlösung bleibt zunächst etwa ein Viertel im Blute, das Uebrige geht in die Gewebe und serösen Höhlen; nach kurzer Zeit kehrt die Zusammensetzung der Körperflüssigkeiten zur Norm zurück.

R. Wanach[3]) hat die *Vertheilung des Kaliums, Natriums und Chlors im Menschenblute* untersucht. Er fand in 100 Thln.:

	Serum	Gesammtblut	Körperchenbrei
Na	0,344	0,185	0,082
K	0,02	0,182	0,307
Cl	0,353	0,259	—

J. Héricourt und Ch. Richet[4]) haben *peritoneale Transfusionen* mit *Blut* ausgeführt und dabei constatirt, dafs das Blut verschiedener Thiere für eine Thierspecies in verschiedenem Grade giftig ist, dafs z. B. das Blut verschiedener Hunde für das Kaninchen verschieden giftig ist, und zwar dafs diese Unterschiede wahrscheinlich auf verschiedener chemischer Zusammensetzung des Blutes beruhen.

S. Groll[5]) hat Untersuchungen über den *Hämoglobingehalt des Blutes bei vollständiger Inanition* angestellt, deren Ergebnisse L. Hermann mittheilt. Danach ändert sich während des Hungerns das Verhältnifs des Hämoglobins zu den übrigen festen Blutbestandtheilen zu Gunsten des ersteren; resp. das Hämoglobin wird beim Hungern weniger rasch aufgezehrt, als andere feste Bestandtheile.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 355. — [2]) Ber. (Ausz.) 1889, 206. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 437. — [4]) Compt. rend. 108, 623. — [5]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 239.

Gréhant und Quinquaud[1]) haben in 100 g *Blut* 35,1 m
und in 100 g *Muskel* 37,8 mg *Harnstoff* gefunden, dieser schei
sich demnach im Muskel zu bilden.

Von L. C. Wooldridge[2]) liegen weitere[3]) Beiträge z
Lehre von der *Blutgerinnung* vor. Er läfst es unbewiesen, ob d
lecithinhaltigen *Fibrinogene* nur scheinbar oder wirklich lösli
sind. Aus 4 procentigem Kochsalzplasma von Fettblut filtrirt d
Fibrinogen nicht durch eine Thonzelle, wohl aber aus dem Bl
plasma nüchterner Thiere. Alle Fibrinogene werden durch Fällun
mittel verändert, sie verlieren an Löslichkeit. Lösungen v
Fibrinogen, in überschüssiger, verdünnter Mineralsäure bei 3
mit Pepsin behandelt, liefern einen voluminösen, lecithinreich
Niederschlag, dessen Asche Eisen enthält. Das durch Gerinnu
der Fibrinogene entstandene *Fibrin* enthält Lecithin und we
verändertes Fibrinogen. Wird zu stark peptonisirtem Plas
portionenweise Lösung von Gewebsfibrinogen gegeben, so könn
successive mehrere Gerinnungen erfolgen. Die unveränderten Fibri
ogene des Blutplasma's werden vom Fibrinferment nicht angegriff
wohl aber die durch Ausfällung veränderten. Das *Blutserum* d
Hundes enthält zwei die Gerinnung von Fibrinogenlösungen b
wirkende Körper, das *Fibrinferment* und das *Serumfibrinoge*
letzteres coagulirt Peptonplasma, ersteres nicht, gegen Magnesiu
sulfatplasma verhalten sie sich umgekehrt. Wird durch Säu
gefälltes Serumfibrinogen in Kochsalzlösung gelöst und d
Lösung dem Kreislaufe des Kaninchens einverleibt, so bleibt d
nach der Injection entnommene Blut mehrere Stunden flüss
Die sogenannte Fermentintoxication hält Wooldridge für Fibri
ogenwirkung. A- und B-Fibrinogen bilden kein Fibrin, so lan
nicht eine die Ausfällung des ersteren befördernde Einwirku
stattfindet. Peptonplasma gerinnt nicht beim Durchleiten v
Kohlensäure, wenn es bei 37° gehalten wird, wohl aber bei nied
gerer Temperatur. Gewebsfibrinogen, in das kreisende Blut g
bracht, bewirkt intravasculäre Gerinnung bei hungernden od

---

[1]) Compt. rend. 108, 1092; Ber. (Ausz.) 1889, 441. — [2]) Ber. 1889, 204.
[3]) JB. f. 1886, 1841; f. 1888, 2409.

mit magerer Kost ernährten Thieren nur im Gebiete der Vena portarum, bei reichlich gefütterten hingegen auch in anderen Gefäſsgebieten. Gewebsfibrinogen macht, wie Serumfibrinogen, das dem Körper entnommene Blut für einige Zeit ungerinnbar durch Verbindung mit dem A-Fibrinogen des Blutes und dessen Ausfällung in den Thromben.

F. Krüger[1]) kritisirt die Ansichten von Wooldridge[2]) über die *Faserstoffgerinnung.* Die Versuche mit Peptonplasma hält Er für bedeutungslos, weil dabei abnorme Verhältnisse eintreten; übrigens wirkt Pepton nur bei Hunden gerinnungshemmend, nicht bei Kaninchen und Katzen. Injection von Lymphdrüsenzellen in das Blutgefäſssystem ruft Thrombose hervor leichter bei Kaninchen und Katzen, als bei Hunden; Wasser oder Kochsalzlösung entziehen den Zellen nichts Erhebliches von den wirksamen Bestandtheilen. Filtrirtes Pferdeblutplasma erzeugt keine intravasculäre Gerinnung, wohl aber dessen Leukocyten. Auch der ausgepreſste, klare Saft der Muskeln mit Kochsalzlösung ausgewaschener Frösche wirkt thrombosirend. Die intacten, rothen Blutkörperchen rufen bei der Injection keine Gerinnung hervor, wohl aber deren Stromata. Daſs Lecithin die Gerinnung befördert, war schon bekannt, dieselbe Eigenschaft haben verschiedene beim Zerfall der Albuminstoffe entstehende Producte.

E. Freund[3]) hat eine neue *Theorie der Blutgerinnung* aufgestellt, nach welcher der Fibrinbildung stets die Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk zu Grunde liegen soll.

O. Silbermann[4]) hat die *gerinnungserregende Wirkung* gewisser *Blutgifte* untersucht.

G. Bonne[5]) hat den *Einfluſs der Kohlensäure* auf die Wirkung des *Fibrinfermentes* bei der *Blutgerinnung* untersucht. Selbst geringe Mengen von Kohlensäure verzögern im Blute die Gerinnung, in serösen Flüssigkeiten, die mit Fermentlösung versetzt waren, wurde keine Gerinnung erzielt. Unter allen Umständen, welche ein Entweichen der Kohlensäure hintanhalten,

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 202. — [2]) JB. f. 1888, 2409. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 545. — [4]) Ber. (Ausz.) 1889, 453. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 371.

gerinnt Blut langsamer, dagegen wird die Blutgerinnung be schleunigt, wenn das Entweichen der Kohlensäure begünstigt is

Ch. Bohr [1]) hat Versuche über die *Gasspannungen i lebenden arteriellen Blute* angestellt. Die Sauerstoffspannung wa am Anfange 111 mm Quecksilber und stieg am Ende der Ve suche auf 138,2 resp. 133,8 mm, von 147 mm fiel sie auf 135 resp. 138,4 mm. 138 mm würden einem auffallend hohen Saue stoffgehalte in den Lungenalveolen entsprechen, nämlich 19,8 Pro bei 40°. Noch merkwürdiger sind die erhaltenen Werthe f Kohlensäure. Bei hoher Anfangstension (46 bis 93 mm) fiel die unter Absorption eines Theiles der Kohlensäure nur langsam a 22,3 resp. 68,1 mm. Als mit einer Spannung von 0,4 mm begonne wurde, war am Ende der Versuche die Spannung 0 resp. 3,4 mr Der letztere Werth würde 0,6 Proc. Kohlensäure in der Au athmungsluft entsprechen, während unter den Versuchsbedingunge die Exspirationsluft des Hundes zu ungefähr 2,8 Proc. angenomme wird. Bohr hält demgemäfs die einfache Diffusion nicht für au reichend, den Lungengaswechsel zu erklären.

Lahousse [2]) untersuchte die *Gase des Peptonblutes*. Wer nach intravenöser Einverleibung von Pepton das Versuchsthi (Hund) soporös geworden, so ist eine auffallende Aenderung der Zusammensetzung der Blutgase erfolgt. Die folgenden Zahle von drei Versuchen zeigen in der ersten Columne, wie viel Kohle säure 100 Thle. Blut vor der Peptoninjection enthielten, in de zweiten, wie viel vier bis fünf Minuten nach der Injection; d dritte Columne enthält die Differenz beider Zahlen, die vier deren Verhältnifs, die Kohlensäuremenge vor der Peptoninjectio = 1 gesetzt.

I.	39,52	22,40	17,12	0,57
II.	33,42	16,32	17,10	0,49
III.	32,67	23,38	9,29	0,72

Der niedrige Kohlensäuregehalt des Blutes dauert während de ganzen Narkose an; der Gehalt an Sauerstoff ist nach der Pepton einspritzung gewachsen. Der verminderte Kohlensäuregehalt de

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 30. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 350.

Blutes deutet auf dessen verminderte Fähigkeit, Kohlensäure zu binden, eine Verminderung ihrer Bildung scheint nicht stattzufinden.

A. Mosso[1]) hat nunmehr Seine[2]) Untersuchungen über die *giftige Wirkung* des *Serums der Mureniden* ausführlich mitgetheilt.

U. Mosso[3]) hat die Untersuchungen über den *giftigen Bestandtheil des Aalblutes*[4]) fortgesetzt, wobei sich ergeben hat, dafs dasselbe ein Eiweifskörper ist, der nach seinem Verhalten unter die *Serine* zu rechnen ist.

A. Springfeld[5]) hat nachgewiesen, dafs das *Blutserum* des *gemeinen Flufsaales* giftig ist.

E. Lambling[6]) hat durch *spectroskopische* Untersuchung des *Blutes* verschiedener Thiere Folgendes ermittelt: Das Verhältnifs der Extinctionscoëfficienten für zwei Spectralregionen ist für das Blut des Rindes, Schafes und Schweines gleich, dagegen kleiner für das Blut kaltblütiger Wirbelthiere und noch kleiner für das Blut des Regenwurms.

M. v. Middendorff[7]) hat den *Hämoglobingehalt im Blute der zu- und abführenden Gefäfse der Leber und der Milz* bestimmt. In sieben Versuchen war das Lebervenenblut reicher an Hämoglobin, als das der Pfortader; sechs Versuche ergaben das entgegengesetzte Resultat. Wegen des wechselnden Verhaltens gestatten diese Ergebnisse keine Schlüsse auf die Stellung der Leber zum Hämoglobin des Kreislaufs. Das Blut der Ven. port. erwies sich regelmäfsig hämoglobinreicher, als das der Ven. mesenter. major. Bei vergleichender Untersuchung des arteriellen Blutes aus der Carotis und des venösen Blutes aus der Ven. gastrolien. erwies sich das letztere reicher an Hämoglobin und festen Substanzen. v. Middendorff ist der Ansicht, dafs die Zunahme an Blutfarbstoff der Ven. lienal. durch eine Production desselben in der Milz bedingt ist.

---

[1]) Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 25, 111. — [2]) JB. f. 1888, 2448. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 804. — [4]) JB. f. 1888, 2448. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 605. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 2, 784. — [7]) Chem. Centr. 1889a, 726.

J. Häberlin[1]) hat beobachtet, dafs der *Hämoglobingehalt des Blutes* bei Kranken mit *Carcinom* und anderen *chronischen Affectionen des Magens* wesentlich verringert ist.

Mayet[2]) beschrieb Verbesserungen in der Methode zur Darstellung von *Hämoglobinkrystallen*.

A. Jaquet[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über die *Blutfarbstoffe* fortgesetzt. Er stellte zunächst mit besonderer Sorgfalt *Hundeblut-Hämoglobin* dar und wiederholte die Analyse desselben wobei sich folgende Mittelwerthe ergaben: C 54,57, H 7,22 N 16,38, S 0,568, Fe 0,336, O 20,93 Proc. Diesen entspricht die Formel $C_{758}H_{1203}N_{195}S_3FeO_{218}$. Diese Zahlen werden als die richtigeren angesehen. Das aus *Hühnerblut* dargestellte Hämoglobin lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: C 52,47, H 7,19 N 16,45, S 0,8586, Fe 0,3353, P 0,1973, O 22,5 Proc. Aus Lachsblut konnten nur durch Faulenlassen Krystalle des Blutfarbstoffes erhalten werden.

L. Hermann[5]) macht darauf aufmerksam, dafs der zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* liegende verwaschene Absorptionsstreifen des *reducirten Hämoglobins*, genauer betrachtet aus zwei Streifen besteht. An der dem Roth näher liegenden Seite desselben hört nämlich die Absorption nicht einfach allmählich auf, sondern man sieht hier einen sehr schmalen Streifen, welcher von dem breiten Hauptstreifen durch einen schmalen, helleren Zwischenraum getrennt ist. Für die Beobachtung ist ein nicht zu sehr verbreitertes Spectrum, z. B. dasjenige eines kleinen Browning'schen Spectroskopes, besonders geeignet.

S. Jolin[6]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Absorptionsverhältnisse verschiedener Hämoglobine* geliefert.

F. Hoppe-Seyler[7]) hat Beiträge zur Kenntnifs der Eigenschaften des *Blutfarbstoffes* veröffentlicht. Er hebt zunächst die Nothwendigkeit hervor, die arteriellen Blutfarbstoffe von ihren Spaltungsproducten, den Oxyhämoglobinen, und die venösen Blut-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 223. — [2]) Compt. rend. 109, 156. — [3]) Zeitchr. physiol. Chem. 14, 289. — [4]) JB. f. 1888, 2412. — [5]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 235. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 13, 461; Pflüger's Arch. Physiol. 1889. 265. — [7]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 477.

farbstoffe von den Hämoglobinen zu unterscheiden, indem beträchtliche Unterschiede in Bezug auf Löslichkeit, Krystallisationsvermögen, Abgabe des locker gebundenen Sauerstoffes an das Vacuum, Verhalten zu Wasserstoffhyperoxyd und Ferricyankalium bestehen. Durch Aether, Chloroform, Alkohol, selbst Wasser werden die Farbstoffe der rothen Blutkörperchen zersetzt unter Bildung von Oxyhämoglobin, Lecithin und Cholesterin. Das Verhalten der rothen Blutkörperchen ist am besten zu erklären, wenn man in ihrem Protoplasma eine Verbindung des *Oxyhämoglobins* mit dem *Lecithin* annimmt; vielleicht ist auch das Cholesterin in solcher Verbindung enthalten. Die Atomgruppe, welche im Oxyhämoglobin die Function der lockeren Bindung des Sauerstoffes besitzt, wird bei der Zersetzung der Blutkörperchen nicht verändert, es wird dies durch die Uebereinstimmung der Lichtabsorptionen im Spectrum für den arteriellen Blutfarbstoff und das Oxyhämoglobin, sowie für die venösen Blutkörperchen und das Hämoglobin bewiesen. Lösungen der Krystalle von *Kohlenoxydhämoglobin* geben das Kohlenoxyd viel schwerer ab, als mit Kohlenoxyd behandelte Blutkörperchen. Eine wässerige Lösung von Kohlenoxydhämoglobin, im Wasserbade erhitzt, coagulirt und giebt einen hell carminrothen, feinkörnigen Niederschlag, der im reflectirten Sonnenlichte die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins zeigt; dieser Niederschlag giebt an das Vacuum kein Kohlenoxyd ab, löst sich in schwacher Kalilauge bei Anwesenheit von Sauerstoff unter Bildung von Hämatin, bei Abwesenheit desselben zu scheinbar unveränderter Kohlenoxydhämoglobinlösung auf. Wässerige Kohlenoxydhämoglobinlösung, bei Luftabschlufs mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, behält mehrere Wochen unverändert die charakteristischen Absorptionserscheinungen im Spectrum; erhitzt man, so erfolgt bläulichrothe Färbung, event. ein Niederschlag, die Lösung zeigt die Absorption des Hämatoporphyrins und wird durch Sauerstoffzutritt nicht verändert. Wird Kohlenoxydhämoglobinlösung bei Sauerstoffabschlufs mit Natronlauge gemischt, so bleibt das Absorptionsspectrum ungeändert, selbst beim Erhitzen auf 80°. Erhitzt man auf 98 bis 100°, so entsteht ein aus schwärzlich-röth-

lichen Kryställchen bestehender, feinkörniger Niederschlag un wenn genug Lauge vorhanden, entfärbt sich die Lösung; bei Erkalten löst sich der Niederschlag auf, und die Flüssigkeit zeig das Absorptionsspectrum des Kohlenxydhämoglobins; bei Zutrit von Sauerstoff entsteht aus dem Niederschlage Hämatin. I einem geeigneten Apparate wurde bei Ausschlufs von Sauersto aus Hämoglobin durch Natronlauge Hämochromogen erzeugt un in dessen Lösung Kohlenoxyd eingeleitet; es trat das Absorption spectrum des Kohlenoxydhämoglobins auf. In ein mit Kohle oxyd gefülltes Rohr wurden (getrennt) eine Lösung von Kohle oxydhämoglobin und zehnprocentige Natronlauge, ferner ei Manometer gebracht, dann wurde zugeschmolzen und durc Neigen der Röhre beide Flüssigkeiten gemischt; der Stand de Manometers blieb unverändert. Durch einen besonderen Versuc wurde nachgewiesen, dafs eine alkalisch-wässerige *Hämatin*lösun kein Kohlenoxyd bindet, während von einer *Hämochromogen*lösun Kohlenoxyd gebunden wird, und zwar wird 1 Mol. Kohlenoxyd fü 1 Atom Eisen des Hämochromogens aufgenommen. Wenn de Farbstoff der mit Kohlenoxyd behandelten Blutkörperchen in da krystallisirte Kohlenoxydhämoglobin und dieses in Kohlenoxyd hämochromogen umgewandelt wird, so erleidet die Verbindung hin sichtlich des Kohlenoxydgehaltes keine Aenderung, ebenso erfolg dabei bezüglich des Absorptionsspectrums keine Aenderung. Ma ist demnach zu dem Schlusse berechtigt, dafs im krystallisirte *Kohlenoxydhämoglobin* und ebenso im Farbstoffe der Blut körperchen eine bestimmte Atomgruppe enthalten ist, welch das Kohlenoxyd gebunden enthält und sich durch bestimmte auch im Hämochromogen erhaltene Lichtabsorption auszeichne Diese Gruppe ist zweifellos identisch mit derjenigen, welche i arteriellen Blutfarbstoffe und im krystallisirten Oxyhämoglobi 2 Atome Sauerstoff an der Stelle des Moleküls Kohlenoxyd ent hält. Die Oxyhämoglobine, Hämoglobine und Kohlenoxyhämo globine, ebenso wie die Farbstoffe in den rothen Blutkörperche enthalten sämmtlich Hämochromogen, welches aus ihnen durc Abspaltung krystallisirt und nahezu quantitativ gewonnen werde kann. Es ist wahrscheinlich, dafs das Hämatin eine Ferr

verbindung, das Hämochromogen eine Ferroverbindung ist. Die lockere Bindung des Sauerstoffes durch den Blutfarbstoff der venösen Blutkörperchen, für welchen Hoppe-Seyler den Namen *Phlebin* vorschlägt, und die hierdurch eintretende Bildung des Farbstoffes der arteriellen Blutkörperchen, für welchen der Name *Arterin* vorgeschlagen wird, ist eine unerläfsliche Bedingung für das Leben der warmblütigen, vielleicht auch der kaltblütigen Thiere. Weder Hämochromogen noch Oxyhämoglobin würden hierzu genügen.

G. Misuraca[1]) hat Versuche über die Darstellung von *Häminkrystallen* aus *faulem* Blute angestellt, welche Ihn zu folgenden Schlüssen führen: Bei Luftzutritt faulendes Blut verliert nach einer gewissen Zeit die Eigenschaft, Häminkrystalle zu liefern. Dies tritt nach drei bis vier Monaten, bisweilen aber erst später ein. Die Temperatur ist dabei nicht ohne Einflufs.

M. Nencki und A. Rotschy[2]) haben nach der Raoult-schen Methode[3]) das *Molekulargewicht* vom *Hämatoporphyrin* und *Bilirubin* bestimmt; es boten sich dabei Schwierigkeiten; die erhaltenen Werthe sprechen für die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Die aus Hämotoporphyrin durch nascirenden Wasserstoff entstehende Verbindung ist mit dem Urobilin aus Bilirubin nicht identisch. Diese Verbindung erscheint auch im Harn, wenn einem Thiere Hämotoporphyrin subcutan einverleibt wird. Das *Urobilin* des Harnes dürfte nicht immer dasselbe sein, sondern verschieden, je nachdem es vom Blutfarbstoffe oder vom Gallenfarbstoffe abstammt.

L. Levy[4]) hat eine Untersuchung des *Muskelfarbstoffes* unternommen und ist zu dem Resultate gelangt, dafs der von Mac Munn[5]) als *Myohämatin* bezeichnete Farbstoff *Hämochromogen* ist. In den Muskeln ist ursprünglich nur Hämoglobin enthalten, dasselbe mufs erst gespalten und in Hämatin umgewandelt werden, welches durch Reduction in Hämochromogen

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 10, 321. — [2]) Monatsh. Chem. 10, 568. — [3]) JB. f. 1885, 41 f. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 309. — [5]) JB. f. 1886, 1846.

übergeht; diese beiden Vorgänge werden durch die Fäulnifs b
sorgt. Levy ist der Ansicht, dafs die *Histohämatine*[1]) von M
Munn gemischte Zersetzungsproducte des Hämoglobins sind.

C. A. Mac Munn[2]) kann sich der obigen Ansicht von L. Le
nicht anschliefsen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. We
man ein Stück des ganz frischen Muskels einer verblutet
Taube nach Behandlung im Compressorium spectroskopisch unt
sucht, so sieht man das Spectrum des *Myohämatins*. Aus dies
Myohämatin und nicht aus dem Hämoglobin entsteht das „mo
ficirte Myohämatin“. 2. Das Myohämatin kommt in den Musk
der Invertebraten vor, in denen man Hämoglobin nicht find
es kann also nicht ein Zersetzungsproduct dieses letzteren se
3. Bei mikrospectroskopischer Vergleichung des zweiten Absor
tionsstreifens des modificirten Myohämatins mit dem entspreche
den Streifen des Hämochromogens sieht man mitten in jenem ein
schmalen, dunkel schattirten Theil, der in diesem fehlt. 4. D
Absorptionsstreifen des modificirten Myohämatins liegen näh
dem violetten Ende des Spectrums, als die des Hämochromoge
und treten immer an derselben Stelle auf. Diese Unterschie
sind auch an den Messungen von Levy zu ersehen. Das My
hämatin ist durch das Aussehen seiner Absorptionsstreifen gege
über allen anderen thierischen Pigmenten genau charakteris
5. Die *Histohämatine* können nicht Zersetzungsproducte d
Hämoglobins sein, da dieses in vielen Thieren nicht vorkom
bei denen Histohämatine auftreten. 6. Weder Myohämatin no
das modificirte Myohämatin liefert bei der Zersetzung Produc
welche entstehen müfsten, wenn es aus Hämatin oder Hän
chromogen bestände, dasselbe gilt von den Histohämatinen. I
Histohämatine sowie das Myohämatin stehen dem Hämoglo
wohl sehr nahe, ihre Existenz ist jedoch von diesem unabhäng
und sie müssen als Mutterpigmente mit ähnlichen respiratorisch
Eigenschaften betrachtet werden. Das modificirte Myohäma
konnte nach der Reduction bei einstündigem Durchleiten v
Sauerstoff nicht wieder oxydirt werden.

---

[1]) JB. f. 1886, 1846. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 497.

F. Hoppe-Seyler[1]) tritt den Einwänden Mac Munn's (v. S.) entgegen. Er zeigt, dafs das *Myohämatin*spectrum dadurch zu Stande kommt, dafs das oberflächlich an den Muskelschnitten entstandene Oxyhämoglobin seine beiden Absorptionsstreifen schwach einzeichnet; der dunkle Hauptstreifen entspricht dem reichlicher vorhandenen Hämoglobin im Inneren des Schnittes und vielleicht etwas Hämochromogen. Bringt man den Schnitt in Kohlenoxyd, so sind bald lediglich die beiden Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins zu sehen. Ob zugleich ein wenig Hämochromogen im Muskel vorhanden ist, läfst sich nicht erweisen. Wenn man aus dem Pectoralmuskel der Taube mit Kochsalz und Wasser oder mit Aether wässerige Extracte bereitet, einige Zeit stehen läfst und dann bei Ausschlufs der Luft mit Kohlenoxyd behandelt, so geht von der Oberfläche aus die Umwandlung in Kohlenoxyd-Hämochromogen und Kohlenoxyd-Hämoglobin vor sich, es ist also in der Flüssigkeit *Hämochromogen* enthalten. Die meisten von Mac Munn gezeichneten Spectren lassen deutlich erkennen, dafs in ihnen mehrere Umwandlungsproducte des Blutfarbstoffes gleichzeitig auf das Licht eingewirkt haben.

E. Neumann[2]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *pathologischen Pigmente.* Wo im Körper Blutfarbstoff zersetzt wird, findet sich in der Regel eisenfreies *Hämatoïdin* in Krystallen oder ein braun bis gelb gefärbtes, eisenhaltiges, körniges Pigment, das *Hämosiderin*; selten kommen beide neben einander vor. Die schwarzen, durch Säuren leicht angreifbaren, eisenhaltigen Körnchen gehen durch cadaveröse Umwandlung aus Hämosiderinkörnchen hervor.

E. Hirschfeld[3]) hat den schwarzen *Farbstoff* der *Choroïdea*[4]) von *Rinderaugen* dargestellt und untersucht. Dieser Körper von schwarzbrauner Farbe ist durch kalte, verdünnte Salzsäure von beigemengten Eiweifsstoffen und Zellresten nicht vollkommen zu reinigen, er wird von zweiprocentiger Alkalilauge

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 106. — [2]) Arch. pathol. Anat. 111, 25; Ber. 1889, 146. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 407. — [4]) JB. f. 1886, 1847.

in der Wärme allmählich gelöst, wobei Ammoniak entweicht, vo dem nicht sicher gestellt ist, ob es aus dem Farbstoffe oder a den Verunreinigungen stammt. Aus der Lösung in verdünnte Alkalien wird der Farbstoff durch Säuren gefällt und ist dan in alkalischen Lösungen leicht löslich; nach dem Trocknen r präsentirt er ein schwarzes Pulver, welches stickstoffhaltig i und nicht schmilzt. Durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali un Erhitzen bis auf 250° wird der noch darin vorhandene Stickst abgespalten, dabei entstehen Oxalsäure, wahrscheinlich flüchtig Fettsäuren und eine braune, amorphe Säure, welche in ihre Eigenschaften von dem ursprünglichen Farbstoffe nicht wesen lich abweicht. Die Elementaranalyse ergab für diese Säur C 65,82, H 4,13, O 30,05 Proc. Die Verbindungen derselben m Alkalien werden durch Kohlensäure nicht zerlegt. Ob das Pi ment der Choroïdea den Huminsubstanzen zugehört, ist nic endgültig entschieden; denn wenn auch Aehnlichkeit des äufsere Aussehens, gleiches Verhalten gegen Reagentien, ja Uebereil stimmung der Elementarzusammensetzung besteht, so müsse doch zwei wesentliche Differenzen berücksichtigt werden: d Farbstoff der Choroïdea liefert beim Schmelzen mit Aetzka nicht Protocatechusäure und Brenzcatechin, wie die Humi säuren, und der aus der Kalischmelze durch Säure frisch gefäll Farbstoff ist in Alkohol nicht löslich.

P. A. Dangcard[1]) spricht sich bezüglich des Vorkomme von *Chlorophyll* in *Thieren*[2]) für den parasitären Charakter d grünen Gebilde aus.

A. Letellier[3]) hat den *Purpur* von *Purpurea lapill* untersucht; derselbe wird aus drei Substanzen gebildet, v denen die eine gelb und unempfindlich gegen das Licht i während die beiden anderen am Lichte bald ihre Farbe ände und zwar in Blau und Carminroth. Die Bildung des Purpu scheint auf einem Reductionsprocesse zu beruhen.

V. Aducco[4]) fand in der Hämolymphe und in der Cuticu

---

[1]) Compt. rend. 108, 1313. — [2]) JB. f. 1883, 1490. — [3]) Compt. ren 109, 82. — [4]) Ber. (Ausz.) 1889, 351.

von *Eustrongylus gigas* eine *rothfärbende Substanz*, welche dem Oxyhämoglobin des Blutes der Vertebraten sehr ähnlich ist, sich aber durch die Coagulationstemperatur, den gröfseren Widerstand gegen Reagentien und sein Verhalten im Vacuum von ihm unterscheidet.

H. Nasse[1]) hat die *eisenreichen Ablagerungen* im *thierischen Körper* untersucht, und zwar die Eisenkörner der Milz, des Knochenmarkes und die in den Thromben vorkommenden. Am häufigsten finden sich diese Gebilde in der Milz; die der Pferde, besonders der alten, ist reich an denselben; die Milz eines alten Hirsches enthielt aufser wenigen Parenchymzellen nur Conglomerate von Eisenkörnern; bei den Hunden kommen die Eisenkörner nicht so reichlich vor, aber es existirt hier eine grofse Mannigfaltigkeit der Formen. Bei Katzen, Schweinen, Ochsen, Kälbern, Ziegen, Kaninchen, Ratten, Mäusen wurde nur wenig eisenhaltige Substanz in der Milz gefunden, ebenso bei Vögeln, gleichfalls wenig beim Wasserfrosch und Maifisch, gar keine beim Wassersalamander. Knochenmark und der Inhalt alter Thromben sind gewöhnlich reich an Eisensubstanz. Die Aschenbestandtheile der Eisenkörner sind Eisenoxyd und Phosphorsäure, die organischen Stoffe sind hauptsächlich Eiweifssubstanzen, Nucleïn, Fett, Lecithin und Cholesterin. Die Bildung der Eisensubstanz erfolgt nur, wenn stockende Blutkörperchen nicht gelöst werden. Die Umwandlung geschieht entweder extracellulär oder intracellulär, wenn die Blutkörperchen von farblosen Zellen aufgenommen werden; hiernach richtet sich die Form der Eisensubstanz, die entweder feinkörnig amorph, oder in Gestalt von compacten Körnchen auftritt; aus der durch eine Eiweifssubstanz vermittelten Verbindung entstehen dann gröfsere Körner. Bei der Umwandlung der Blutkörperchen nehmen Wasser und die organischen Bestandtheile ab, der Eisengehalt wird relativ vermehrt.

J. B. Haycraft und H. Scofield[2]) haben einen Beitrag zur *Farbenlehre der Galle* geliefert, in welchem Sie die durch Oxydation und Reduction erfolgenden Farbenveränderungen beschreiben.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 371. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 173.

E. Wertheimer und E. Meyer[1]) haben beobachtet, dafs bei erfrorenen oder mit solchen Substanzen, welche die Blutkörperchen zerstören, vergifteten Thieren ein rascher Uebergang von Hämoglobin in die *Galle* erfolgt, in welcher ein Derivat des Hämoglobins entsteht, welches die optischen Eigenschaften des Methämoglobins besitzt, aber gegen Reagentien ein anderes Verhalten zeigt, als dieses. Dieser Körper, für welchen der Name *Cholomethämoglobin* vorgeschlagen wird, findet sich normal in der Galle junger Hunde, welche auch *Bilicyanin* enthält.

E. Bergeat[2]) hat aus der *Schweinegalle*[3]) eine *krystallisirte Säure* abgeschieden, welche nicht die Pettenkofer'sche Reaction giebt. Die Analyse der getrockneten Säure ergab 67,09 resp. 69,4 Proc. C, ferner 8,91 resp. 9,359 Proc. H und 2,94 resp. 3,099 Proc. N.

U. Mosso[4]) hat durch quantitative Untersuchungen nachgewiesen, dafs die *Salicylsäure* und der „Benzolkern" des *Benzylamins* im Organismus des Menschen und des Hundes nicht zerstört werden.

F. G. Short[5]) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs das *Enthornen der Milchkühe*, wenn dieselben gesund und wohlgenährt sind, einen nachtheiligen Einflufs auf die *Milchproduction* nicht ausübt.

P. Vieth[6]) veröffentlichte zahlreiche Analysen von *Milch* und *Milchproducten.*

F. Söldner[7]) hat in Bezug auf die *Salze der Milch* und ihre Beziehungen zum *Verhalten des Caseïns* Folgendes mitgetheilt. Er berechnet für einen Liter Milch:

Chlornatrium	0,962	Magnesiumcitrat	0,367
Chlorkalium	0,830	Dicalciumphosphat	0,671
Monokaliumphosphat	1,156	Tricalciumphosphat	0,806
Dikaliumphosphat	0,835	Calciumcitrat	2,133
Kaliumcitrat	0,495	Calciumoxyd an Caseïn	0,465
Dimagnesiumphosphat	0,336		

---

1) Compt. rend. 108, 357. — 2) Chem. Centr. 1889a, 812. — 3) JB. f. 1887, 2335. — 4) Accad. dei Lincei Rend. [4] 5b, 133. — 5) Biederm. Centr. 18, 238. — 6) Chem. Centr. 1889a, 728. — 7) Landw. Vers.-Stat. 35, 351; Chem. Centr. 1889a, 26.

Söldner ist der Meinung, dafs Tri- und Dicalciumphosphat in der Milch suspendirt sind. Das ungelöste Calciumphosphat steht mit der Gerinnung des Caseïns durch Lab in keinem Zusammenhange. Die Verringerung und Steigerung des Gerinnungsvermögens der Milch fallen mit einer Verminderung resp. Vermehrung der gelösten Kalksalze zusammen.

Béchamp [1]) hat die Verschiedenheit im Verhalten der *Kuh-*, *Esel-* und *Frauenmilch* zu Aether beschrieben.

Nach Babcock [2]) enthält die *Milch* eine sehr geringe Menge *Fibrin* (0,002 bis 0,003 Proc.), welches auf die Rahmbildung von Einflufs ist und, wenn es in abnormer Menge vorhanden ist, das freiwillige Gerinnen verursacht, sowie, wenn es in die Butter übergeht, deren baldiges Verderben bedingt.

Klien [3]) hat den directen *Uebergang von Nahrungsfett in die Milch* nachgewiesen, indem Er einer Ziege mit ihrer Nahrung Palmkernfett und Rüböl einverleibte, und dann das Milchfett untersuchte.

H. Weiske [4]) hat nachgewiesen, dafs die im Futter des Milchviehes enthaltenen *flüchtigen Fettsäuren* nicht in die *Milch* übergehen.

P. Spallanzani [5]) hat einen Beitrag zum Studium der *flüchtigen Fettsäuren* der *Butter* geliefert. Der Buttertiter (das ist die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallauge für 5 g Butter) schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, bei Spallanzani's Untersuchungen schwankte er zwischen 20,63 und 30,6 ccm $^1/_{10}$-Normallauge. Beeinflufst wird der Buttertiter durch die Höhenlage, sowie durch die Rasse der Kühe. Butter aus centrifugirtem Rahm war reicher an flüchtigen Säuren, als solche aus Rahm, der sich beim ruhigen Stehen abschied. Bei frisch milchenden Kühen ist der Buttertiter höher, als in späteren Stadien. Je nach der Art der Aufbewahrung der Butter steigt oder fällt der Buttertiter. Fütterung mit Grünfutter giebt eine an flüchtigen Säuren reichere Butter, als Fütterung mit Trockenfutter.

---

1) Chem. Centr. 1889b, 293. — 2) Daselbst 1889a, 294. — 3) Daselbst 1889b, 722. — 4) Daselbst, S. 146. — 5) Staz. sperim. agrar. 16, 277.

H. Eckenroth[1]) hat, da Borsäure in Rübenblättern nach gewiesen worden ist, und diese in vielen Gegenden als Futt für die Kühe dienen, *Milch* auf *Borsäure* geprüft; niemals g lang es Ihm, Borsäure in der Milchasche nachzuweisen.

C. Kornauth[2]) theilt die Resultate der *Analyse ein Colostrums* mit, welches von einer achtjährigen Kuh stammt Das spec. Gewicht betrug 1,0591. 100 Thle. enthielten: Wass 72,20, Trockensubstanz 27,80, Albumin 11,99, Caseïn 4,67, Fe 5,02, Zucker 4,18, Asche (mit 33,92 Proc. Phosphorsäure) 1,9

F. M. Rotch[3]) hält die Methoden, welche angewend werden, um die *Eiweifskörper der Kuhmilch für die Kinde ernährung zu modificiren*, für ungenügend, wenn nicht Verdünnu stattfindet, da der Unterschied in der Gröfse der Gerinnsel n davon herrührt, dafs die Kuhmilch $2^1/_2$ mal so viel Caseïn en hält wie die Frauenmilch.

R. W. Raudnitz[4]) hat Versuche über die *Verdaulichkeit g kochter Milch* angestellt; dieselben haben ergeben, dafs b Fütterung mit gekochter Milch der Stickstoff schlechter au genutzt wird, dafs bezüglich der Ausnutzung des Fettes ke Unterschied zwischen roher und gekochter Milch nachzuweis ist; über die Kalkausnutzung haben die Versuche keinen Au schlufs gegeben, und es sind neue Versuche mit neugeboren Thieren in Aussicht genommen.

J. Munk[5]) hat Untersuchungen über *Synthesen* und *Secreti* aus der überlebenden *Niere* angestellt.

F. Coppola[6]) hat Untersuchungen über den *Ursprung d Harnstoffes* im *thierischen Organismus* angestellt. Er gab eine auf Stickstoffgleichgewicht gebrachten Hunde mit der Nahru Cyanursäure und constatirte darauf eine vermehrte Harnsto ausscheidung; ein Theil der Cyanursäure geht also im Organi mus in Harnstoff über; sie spaltet sich in Carbimid, dieses nimm Wasser auf und zerfällt in CO_2 und NH_3, mit dem letzteren ve

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 443. — [2]) Daselbst, S. 294. — [3]) Daselb S. 438. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 1. — [5]) Arch. pathol. Anat. 11 434; Ber. 1889, 442. — [6]) Ann. chim. farm. [4] 10, 3; Accad. dei Linc Rend. [4] 5a, 668.

einigt sich das Carbimid zu cyansaurem Ammonium, aus welchem dann Harnstoff wird.

J. Horbaczewski [1]) hat Untersuchungen über die *Entstehung der Harnsäure* im Säuge*thierorganismus* ausgeführt. Die Harnsäureausscheidung wird nach Einnahme von acrylsaurem Natron nicht vermehrt, sondern ein wenig vermindert. Bei Lebercirrhose ist die Harnsäureausscheidung nicht vermindert, eher vermehrt, wonach der Schluſs erlaubt ist, daſs beim Menschen die Harnsäure in der Leber nicht entsteht, und daſs die Leberfunction mit der Harnsäurebildung überhaupt nicht zusammenhängt. Wird Milzpulpa mit defibrinirtem Blute bei Körpertemperatur mit einem langsamen Luftstrome behandelt, so wird eine merkliche Menge von Harnsäure gebildet; dabei spielt die Milzpulpa eine wesentliche Rolle. Aus der Milzpulpa lassen sich durch siedendes Wasser Stoffe ausziehen, welche durch Einwirkung auf Blut Harnsäure bilden. Es scheint zweifellos, daſs die Bildung der Vorstufen der Harnsäure in der Milz den lymphatischen Elementen, sowie im Blute den Leukocythen zuzuschreiben ist. Das Blut, der Sauerstoff und die Temperatur spielen bei dem Vorgange wichtige Rollen. Schlieſslich wird die Annahme discutirt, daſs die Harnsäurebildung beim Säugethiere in der Norm durch Einwirkung lebendigen Blutes auf die in demselben constant enthaltenen lymphatischen Elemente erfolgt.

F. Marès [2]) äuſsert sich nach Seinen Untersuchungen über den *Ursprung der Harnsäure* beim Menschen dahin, daſs die Harnsäure nicht, wie der Harnstoff, direct aus dem Nahrungs- und Circulationseiweiſs hervorgehe, sondern ein Product des thätigen *Protoplasma's*, besonders der Drüsenzellen, sei.

E. Salkowski und E. Spilker [3]) haben Untersuchungen über die Gröſse der *Harnsäureausscheidung* und den *Einfluſs der Alkalien* auf dieselbe angestellt. Die Resultate sprechen zu Gunsten der Ansicht, daſs die ausgeschiedene Harnsäuremenge ihrem gröſseren Theile nach einen persönlichen, individuellen

---

1) Monatsh. Chem. 10, 624. — 2) Ber. 1889, 454. — 3) Chem. Centr. 1889 b, 695, 1056.

Werth darstellt, der von der Nahrung wenig beeinflufst wird Alkalien bewirken eine Verminderung mäfsigen Grades. Für da Verhältnifs von Harnsäure zum Harnstoff läfst sich keine be stimmte, allgemein gültige Zahl aufstellen, und es wird sich dahe für klinische Zwecke empfehlen, dieses Verhältnifs unberücksichtig zu lassen und nur auf die absolute Gröfse der täglichen Harn säureausscheidung zurückzugehen. Da diese Gröfse rein individuel ist, so mufs man darauf verzichten, einen gewissen Wertl als physiologisch, einen anderen als pathologisch anzusehen man wird nur fragen können, welche Gröfse der Harnsäure ausscheidung für ein Individuum vortheilhaft, welche unvortheilhaf ist. Bei einem im Stickstoffgleichgewicht befindlichen Hunde trat nach Alkalizufuhr vermehrte Harnsäureausscheidung auf wohl in Folge der verminderten Oxydationsvorgänge, eine Folge der Alkalizufuhr beim Hunde.

A. Gleditsch und H. Moeller[1]) haben nachgewiesen, dafs nach dem Einnehmen der drei isomeren *Toluylsäuren* im Harne die entsprechenden *Tolursäuren*, nämlich *Ortho*-, *Meta*- und *Para-Tolursäure* erscheinen. Im Harne eines Hundes, dem mit der Nahrung *m-Xylol* beigebracht wurde, fand sich *Metatolursäure.*

E. Schultze[2]) hat den *Einflufs der Nahrung auf die Ausscheidung der amidartigen Substanzen* untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt: Beim Menschen, wie beim Hunde wird um so mehr Stickstoff im Harnstoff im Verhältnifs zum Gesammtstickstoff ausgeschieden, als die Nahrung sich mehr der rein animalischen nähert. Das Verhältnifs der Harnsäure zum Gesammtstickstoff nimmt ab bei Fleischkost gegenüber der Ernährung mit gemischter Kost, noch stärker bei Fleischkost mit Zufuhr von reichlicher Menge alkalischer Wässer und Vermeidung der Alcoholica und Narcotica, obwohl die absolute Menge der Harnsäure zunimmt. Dasselbe gilt vom Verhältnifs der Harnsäure zum Harnstoff. Höchst wahrscheinlich wird im Fieber,

---

[1]) Ann. Chem. 250, 376. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 374; Biederm. Centr. 18, 735.

auch ohne dafs respiratorische Störungen vorliegen, nicht nur absolut mehr Harnsäure producirt, sondern auch das Verhältnifs der Harnsäure zum Gesammtstickstoff, sowie auch das zum Harnstoff erfährt eine beträchtliche Vergröfserung. Der Anwendung alkalischer Wässer und der Entziehung der Alkoholica ist bei Behandlung der Gicht eine begründete Berechtigung nicht zu versagen, ja es scheint, dafs diese Factoren von gröfserer therapeutischer Bedeutung sind, als das Verbot der Fleischzufuhr.

M. Haagen[1]) hat Versuche über den *Einflufs der Darmfäulnifs auf die Entstehung der Kynurensäure* beim Hunde angestellt; dieselben ergaben, dafs bei Darreichung antiseptischer Mittel mit der Nahrung eine wesentliche Verminderung in der Ausscheidung der Kynurensäure erfolgt.

Berlioz und Choon[2]) berechnen aus den Analysen von 347 Männer- und 314 Weiberharnen folgende Mittelzahlen für den 24 stündigen *normalen Harn*:

	Vol.	D.	Harnstoff	Harns.	Phosphors.	Harnstoff / Harns.	Phosphors. / Harnstoff
Männer:	1360	1,0225	26,52	0,596	3,19	1 : 45	1 : 81
Weiber:	1100	1,0215	20,61	0,566	2,59	1 : 36,5	1 : 8

C. Wurster und A. Schmidt[3]) bestimmten die durch Luft austreibbare *Kohlensäure* des *menschlichen Harnes;* Sie fanden pro Liter Harn 17 bis 249 ccm Kohlensäure. Harne vom spec. Gewicht 1,020 enthielten in der Regel über 100 ccm Kohlensäure pro Liter, wenn sie neutral oder alkalisch waren, dagegen nur 40 bis 50 ccm bei saurer Reaction. Bei feuchtwarmem Wetter, sowie nach vielem Trinken wurde der Kohlensäuregehalt vermindert gefunden. In stark saurem Harn ist die Kohlensäure frei, stark alkalischer Harn enthält Alkalicarbonat.

N. Wedenski[4]) hat aus normalem *Harn* durch Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid die Benzoylverbindungen der in demselben enthaltenen *Kohlenhydrate* abgeschieden; die

[1]) Chem. Centr. 1889a, 546. — [2]) Daselbst, S. 224. — [3]) Ber. 1889, 31. — [4]) Arch. Pharm. [3] 27, 372.

Menge war sowohl bei verschiedenen Personen, als auch bei derselben Person je nach Tageszeit und anderen Bedingungen ungleich, sie betrug zwischen 0,138 und 1,309 g auf 100 ccm Harn.

E. Stadelmann[1]) hat die Gegenwart von *Pepsin* im normalen und pathologischen *Harne* dadurch nachgewiesen, dafs Er aus dem Harne mittelst Fibrinflocken dasselbe fällte und die mit Pepsin beladenen Fibrinflocken dann in 0,25 procentige Salzsäure brachte, worauf sich Deuteroalbumose und Pepton bildeten. Stadelmann hat auch Versuche über die Einwirkung der Salze auf die Pepsinverdauung angestellt und gefunden, dafs Magnesium-Ammonium-, Kalium- und Natriumsulfat, ferner Kalium- und Natriumphosphat noch in einer Verdünnung von 0,004 Proc. die Pepsinwirkung hindern, die Urate wirken dagegen noch bei 0,02 Proc. Gehalt nicht hindernd ein.

F. Helwes[2]) hat nachgewiesen, dafs das *Labferment* im *normalen menschlichen Harne* ziemlich regelmäfsig, wenn auch mitunter nur in äufserst geringen Spuren vorkommt.

G. Franceschi[3]) hat zur Beantwortung der Frage, ob die *Harne von Leichnamen Albumin* enthalten, Harn von 129 Cadavern untersucht und nur selten (in ungefähr 3,7 Proc. der Fälle) Albumin gefunden, wenn die Verwesung nicht weit vorgeschritten war.

R. Cohn[4]) hat das *Verhalten* des *salzsauren Tyrosinäthyläthers* im *thierischen Stoffwechsel* untersucht. Es ergab sich, dafs nach subcutaner, sowie intravenöser Einverleibung dieser Verbindung im Harne der betreffenden Versuchsthiere (Kaninchen und Hunde) weder die unveränderte Verbindung, noch Tyrosin enthalten war, auch wurden weder aromatische Oxysäuren, noch Phenol, noch Hippursäure abgespalten, es gelang ferner nicht, ein anderes Umwandlungsproduct der einverleibten Tyrosinverbindung im Harne und in der Galle nachzuweisen. Es wird daher angenommen werden müssen, dafs das Tyrosin und mit ihm sein

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 25; Zeitschr. Biol. 25, 208, 231. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 384. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 600. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 189.

aromatischer Atomcomplex einer vollständigen Zerstörung im Organismus anheimfällt.

Derselbe[1]) hat im *Harne* von Hunden, welche mit *Benzaldehyd* gefüttert wurden, *Benzamid* nachgewiesen, welches sich wahrscheinlich in der Weise im Organismus bildet, dafs der Benzaldehyd zu Benzoësäure oxydirt wird, welche mit Ammoniak zusammentritt und Wasser abspaltet.

R. Winternitz[2]) hat die Resultate einer Untersuchung über *Aufnahme* und *Ausscheidung* des *Quecksilbers* mitgetheilt. Die Untersuchung des *Harnes* auf Quecksilber wurde nach einem besonderen Verfahren vorgenommen. Die Ausscheidung des Quecksilbers im Harne ist in den ersten zwei Tagen fast unwägbar, nimmt dann aber stetig zu. Bei interner und subcutaner Anwendung von Calomel wurden z. B. 0,001 bis 0,002 g pro Tag ausgeschieden, bei der Inunctionscur nach sechs Einreibungen 0,0001 g Quecksilber im Liter, nach 12 0.00055 g, nach 24 0,001 g gefunden.

F. Röhmann[3]) hat *Harn* und *Leber* in einem Falle von *acuter Leberatrophie* untersucht. Leucin und Tyrosin fehlten, dagegen konnte eine bedeutende Vermehrung der aromatischen Oxysäuren constatirt werden. Die Vermehrung der Xanthinkörper im Harn ist die Folge des Kernzerfalles in den erkrankten Organen, speciell der Leber.

L. v. Udránszky und E. Baumann[4]) haben Ihre[5]) Untersuchungen über das Vorkommen von *Diaminen* (*Ptomaïnen*) im Harn bei *Cystinurie* fortgesetzt. Mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge wurden die Diamine aus dem Harne als Benzoylverbindungen abgeschieden und getrennt, dabei wurden *Pentamethylendiamin* oder *Cadaverin* und *Tetramethylendiamin* oder *Putrescin* erhalten. Diese Methode der Abscheidung eignet sich auch für quantitative Bestimmungen, nicht so die Abscheidung mittelst Pikrinsäure. So lange Cystin im Harne enthalten war,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 203. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 812; Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 25, 225. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 224. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 562. — [5]) JB. f. 1888, 2567.

konnten auch die beiden Diamine darin nachgewiesen we
ihre Menge und ihr relatives Verhältnifs wechselten stark.
dem normalen Harne, ferner aus dem Harne bei Blasenkat
Scharlach, Diphtherie, Typhus, Pneumonie, Perforations-Perit
und bei ausgebreiteten Eiterungen konnten Diamine nich
halten werden, Blut und Harn erwiesen sich gleichfalls fre
Diaminen. Die Ausscheidung von Diaminen bildet ein
stehendes Symptom bei der Cystinurie, und es liegt der S
nahe, dafs diese letztere durch dieselbe Ursache erzeugt
wie die *Diaminurie*. Bei den untersuchten Fällen von Cysti
wurden die Diamine auch im Darminhalte gefunden, nicht
normalen Darminhalte, sowie in jenem bei verschiedenen K
heiten. Die Bildung der Diamine findet im Darme zwei
durch die Gegenwart von Mikroorganismen statt, die dort
birten Diamine werden im Harn mehr oder weniger vollst
ausgeschieden. Die Darmfäulnifs wurde bei der Cystinurie g
über der Norm nicht vermehrt, eher etwas vermindert gefu
Es ist sehr wahrscheinlich, dafs Mikroorganismen besondere
als Producte ihres eigenen Stoffwechsels Diamine bei den C
patienten produciren, und dafs die Cystin- und Diaminurie
Infectionskrankheit ist. Da die beiden Diamine bei Cysti
nur in geringer Menge im Darme auftreten, dieselben aber e
verhältnifsmäfsig grofser Menge giftig wirken, so ist es erklä
dafs bei der Cystinurie keine schweren Intoxicationserschein
auftreten.

B. Mester[1]) hat Beiträge zur Kenntnifs der *Cystin*
veröffentlicht. In dem Cystin*harne* wurden 45,2 Proc. von
Gesammtschwefel an unoxydirtem *Schwefel* gefunden, die
der Aetherschwefelsäuren war normal. Es wurde der Ei
verschiedener Nahrung auf die Cystinausscheidung unter
ungeachtet der verschiedenartigsten Zusammensetzung der Na
war bei dem Cystinpatienten das procentische Verhältni
nichtoxydirten zum gesammten Schwefel nur wenig verä
ein Einflufs der Nahrung auf die Cystinurie besteht wohl

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 109. — [2]) JB. f. 1888, 2431.

besondere wird bei Pflanzenkost die Ausscheidung des nicht oxydirten Schwefels gröfser, als bei Fleischnahrung; die Wirkung ist der beim normalen Individuum ähnlich: absolute Zunahme des Schwefels in beiderlei Form bei Fleischkost, absolute Abnahme bei vegetabilischer Diät. Die Menge des in einem Tage im Harne des Cystinpatienten enthaltenen *Cystins* betrug ungefähr 1 g, die Schwefelsäureausscheidung war vermindert gegenüber der Norm; bei Eingabe von Schwefel in Form von Schwefelmilch erfolgte eine vermehrte Ausscheidung von Schwefelsäure, dagegen eine verminderte Cystinausscheidung. Schliefslich wird noch die Aetiologie und Therapie der Cystinurie ausführlich besprochen.

E Nebelthau [1]) hat zur Lösung der Frage, ob beim Kaltblüter *nach der Ausschaltung der Leber im Harne Fleischmilchsäure* auftritt, Versuche mit entleberten Fröschen angestellt. Er erhielt aus 10,49 Liter Harn von entleberten Fröschen 0,1279 g eines Zinksalzes, das zwei Eigenschaften mit dem paramilchsauren Zink theilte, nämlich die Linksdrehung und Gelbfärbung nach Zusatz von Eisenchlorid. Nebelthau hält sich nach diesem Ergebnifs nicht für berechtigt, für den Frosch die Ausscheidung der Milchsäure nach Exstirpation der Leber so stricte zu behaupten, wie es seinerzeit Marcuse gethan hat.

R. v. Jaksch [2]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs des Verhaltens des *Harnes* bei der *Melanurie* geliefert; Er fafst die Resultate Seiner Beobachtungen kurz in folgenden Sätzen zusammen: 1. Das empfindlichste Reagens zum Nachweis einer bestehenden Melanurie haben wir in einer Eisenchloridlösung, welche auch in grofser Verdünnung melanogen- oder melaninhaltige Harne schwarz färbt. 2. Der in solchen und ähnlichen Harnen mit Nitroprussiden, Laugen und Säuren entstehende Farbstoff ist Berlinerblau. 3. Diese Berlinerblau-Reaction hängt jedoch mit der Ausscheidung von Melanogen und Melanin nicht zusammen. Sie findet sich auch in anderen, wie es scheint, vor Allem an indigoliefernder Substanz reichen Harnen.

---

[1]) Zeitschr. Biol. 25, 122. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 385.

P. Albertoni [1]) hat in einem *fadenziehenden Harn* ei
Substanz nachgewiesen, welche die Reactionen des thierisch
Gummi zeigt.

F. Smith [2]) hat zahlreiche Analysen von *Pferdeharn* a
geführt und dabei Arbeit und Ruhe der Thiere berücksicht
Er erhielt folgende Mittelwerthe für die 24stündigen Harnmeng

	Ruhe	Arbeit
Menge in Cubikcentimetern	4935	4474
Specifisches Gewicht	1036	1036
Feste Bestandtheile	230,0713 g	232,157 g
Organische Stoffe	146,1649 „	152,190 „
Anorganische Stoffe	83,9064 „	79,967 „
Harnstoff	98,5110 g	
Ammoniumcarbonat als Harnstoff	13,1185 „	
Ammoniak	2,516 g	5,300 „
Benzoësäure	6,530 „	—
Hippursäure	— „	15,5870 „
Phosphorsäureanhydrid	1,3000 „	1,8970 „
Schwefelsäureanhydrid	10,6468 „	15,2890 „
Andere Schwefelverbindungen	7,3166 „	7,6902 „
Chlor	31,7119 „	21,9806 „
Calciumoxyd	3,4367 „	1,9027 „
Magnesiumoxyd	2,9750 „	2,6300 „
Kaliumoxyd	36,5900 „	27,0600 „
Natriumoxyd	2,5000 „	1,8400 „

Hagemann [3]) hat die *reducirenden Substanzen* im *Pfe*
harne mit Fehling'scher Lösung bestimmt und gefunden, d
dieselben, auf Traubenzucker berechnet, 14,25 g pro Tag betru
Er bespricht ausführlich Fehlerquellen bei der Bestimmung
Zuckers im Harne.

H. Weiske [4]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *sticks*
haltigen Bestandtheile der Fäces der Herbivoren geliefert.
Hauptmasse der in den Fäces vorhandenen stickstoffhaltigen S
stanz erfährt durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure k
merkliche Veränderung, sondern bleibt nach wie vor im Ma
safte unverdaulich und erlangt durch diese Behandlung nicht
beim Hefenucleïn beobachteten Eigenschaften.

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 10, 267. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **46**, 32
[3]) Pflüger's Arch. Physiol. **43**, 501. — [4]) Biederm. Centr. **18**, 619.

C. Weinland[1]) hat nachgewiesen, dafs der gröfste Theil der *Excremente* der *Kreuzspinnen* aus *Guanin* besteht, und dafs bisweilen ein wenig Harnsäure darin vorkommt. Das Guanin wird hier im Harne der Spinne ausgeschieden, während die Harnsäure recht wohl Residuum der gefressenen Insecten und somit Kothbestandtheil sein kann.

H. J. Johnstone und Th. Carnelley[2]) haben einen Aufsatz über die Beziehung der *physiologischen Wirkung zum Atomgewicht* veröffentlicht.

R. Stern[3]) hat die Beziehungen zwischen *chemischer Constitution* und *physiologischer Wirkung* bei den *Hydronaphtylaminen* und *Hydronaphtochinolinen* studirt.

E. Baumann und A. Kast[4]) haben die Beziehungen zwischen *chemischer Constitution* und *physiologischer Wirkung* bei einigen *Sulfonen* experimentell studirt. *Diäthylsulfon*, *Methylendimethylsulfon*, *Methylendiäthylsulfon* und *Aethylendiäthylsulfon* üben keine Wirkung aus und werden unverändert im Harn ausgeschieden. *Aethylidendimethylsulfon* übt keine Wirkung, wird aber nur zum kleinen Theil unverändert ausgeschieden. *Aethylidendiäthylsulfon* wirkt dem Sulfonal ähnlich, erscheint nur spurenweise unverändert im Harne. *Propylidendimethylsulfon* wirkt halb so stark, wie die vorige Verbindung, circa $^1/_6$ der eingegebenen Menge erscheint im Harne. *Propylidendiäthylsulfon* wirkt stark und erscheint nur spurenweise im Harne. *Dimethylsulfondimethylmethan* hat keine Wirkung, es wird im Organismus vollständig umgewandelt. *Dimethylsulfonäthylmethylmethan* wirkt halb so stark, wie Sulfonal, nur sehr geringe Mengen erscheinen im Harne. *Sulfonal* wirkt als Schlafmittel, mäfsige Mengen werden vollständig umgewandelt, bei gröfseren Dosen gehen geringe Mengen in den Harn über. *Dimethylsulfondiäthylmethan* verhält sich wie Sulfonal, *Trional* wirkt stärker, verhält sich im Harne wie Sulfonal, *Tetronal* wirkt stärker, verhält sich im Harne wie Sulfonal. Es

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 158; Zeitschr. Biol. 25, 390. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 47, 21. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 465. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 52.

bestehen somit Gegensätze zwischen Reactionsfähigkeit der Körper und ihrem Verhalten im Organismus. Von den Sulfonen, welche durch den Stoffwechsel zerlegt werden, sind nur jene wirksam, welche Aethylgruppen enthalten. Die Intensität der Wirkung der einzelnen Disulfone ist durch die Zahl der in ihnen enthaltenen Aethylgruppen bedingt. Bei der Wirkung der Disulfone kommt die Gruppe SO_2 als solche nicht in Betracht, die tertiär oder quarternär an Kohlenstoff gebundenen Aethylsulfongruppen sind je einer in gleicher Kohlenstoffbindung befindlichen Aethylgruppe äquivalent. In einer gewissen Bindung besitzt also die Aethylgruppe eine bestimmte pharmakologische Bedeutung, welche unter gleichen Bedingungen die Methylgruppe nicht zeigt. Nur diejenigen Sulfone sind wirksam, welche durch den Stoffwechsel umgewandelt werden, für das Zustandekommen einer hypnotischen Wirkung scheint es wichtig zu sein, dafs die Zersetzung nicht leicht stattfinde. Die Sulfonbildung im Sulfonal ist an dessen Wirkung indirect betheiligt, insofern eine sehr feste Bindung von zwei Aethylresten durch dieselbe zu Stande kommt. Da für das Zustandekommen der hypnotischen Wirkung bei Disulfonen eine bestimmte Bindung der Aethylgruppen in Betracht kommt, so ist es verständlich, dafs Aethylalkohol, oder Verbindungen, welche Aethylalkohol abspalten können, ferner Substanzen, welche leicht veränderliche Aethylgruppen enthalten, nicht Sulfonalwirkung zeigen.

T. L. Brunton[1]) hat einen gröfseren Vortrag über die Beziehungen zwischen *chemischer Structur* und *physiologischer Wirkung* veröffentlicht.

F. Coppola[2]) hat den *Einflufs der Polymerie* auf die *physiologische Wirkung* experimentell untersucht, indem Er vergleichende Versuche mit Aethylisocyanat und Aethylisocyanurat, ferner mit Cyanursäure und Cyamelid anstellte.

F. Hofmeister[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über die *Wirkung der Salze* fortgesetzt und nun die wasserentziehende Wirkung derselben behandelt.

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 1013, 1061; 20, 35, 50, 73, 92. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 380; Ann. chim. farm. [4] 10, 334. — [3]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 25, 1. — [4]) JB. f. 1888, 2335

Ueber die *diuretische Wirkung der Salze* liegen Untersuchungen von R. v. Limbeck[1]) vor.

Den *Einflufs salinischer Abführmittel auf den Gaswechsel* des Menschen hat A. Loewy[2]) untersucht.

W. Gibbs und H. A. Hare[3]) haben systematische Experimentalstudien über die *Wirkung von Verbindungen* auf den thierischen Organismus begonnen, welche unter einander in bestimmten Beziehungen stehen. Es kamen zur Verwendung: Orthonitrophenol, Metanitrophenol, Paranitrophenol, Orthonitranilin, Metanitranilin, Paranitranilin, Orthoamidobenzoësäure und Metamidobenzoësäure.

Quinquaud[4]) hat die *Wirkung der Glycoside*, insbesondere des *Phloridzins* auf den Organismus untersucht.

G. Bunge[5]) hat eine Untersuchung über die *Aufnahme* des *Eisens* in den Organismus des *Säuglings* ausgeführt. Durch die Analyse der Asche eines neugeborenen Hundes einerseits und der Asche von Hundemilch andererseits wurde constatirt, dafs der Eisengehalt der Asche des Säuglings ungefähr sechsmal so grofs ist, als jener der Milchasche; demnach scheint der mütterliche Organismus dem Säuglinge von allen anderen anorganischen Stoffen sechsmal so viel abzugeben, als er braucht, nur $^1/_6$ davon kann zum Aufbau der Organe verwerthet werden. Allein der Säugling bekommt seinen Eisenvorrath für das Wachsthum der Organe schon bei der Geburt mit; durch Analysen wird gezeigt, dafs der Eisengehalt des Gesammtorganismus bei der Geburt am höchsten ist und mit dem Wachsthum des Thieres allmählich abnimmt. Die Zweckmäfsigkeit dieser Einrichtung sucht Bunge in Folgendem: Die Assimilation organischer Eisenverbindungen ist offenbar schwer, der mütterliche Organismus geht daher mit seinem Vorrathe sparsam um und wählt von den beiden Wegen, nämlich durch die Placenta und die Milchdrüsen, den ersteren als den sicherern. Bunge ist der Meinung, dafs die grofse

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmokol. 25, 69. — [2]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 515. — [3]) Am. Chem. J. 11, 435. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 376. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 399.

Eisenmenge, welche der kindliche Organismus erhält, nicht währe der Schwangerschaft von der Mutter assimilirt wurde, sonde dafs die Aufspeicherung schon vorher in irgend einem Organe d Mutter erfolgt.

R. Schneider [1]) behandelt in einer Mittheilung über *Eise resorption* in thierischen Organen und Geweben die *Ablageru von eisenoxydhaltigen* Körnchen. Die Zellinhalte und Kerne, welchen vorwiegend diese Eisenablagerungen stattfinden, bezeichn Schneider als *siderophile.*

H. Tappeiner [2]) hat die *Wirkung des Fluornatriums* auf d thierischen Organismus experimentell studirt.

Untersuchungen über die *Wirkung des Fluornatriums* u der *Flufssäure* auf den thierischen Organismus hat H. Schulz ausgeführt.

L. Levin [4]) hat die *Wirkung* des *Hydroxylamins* studirt u Seine Resultate mitgetheilt, welche von F. Falk [5]) in einer E gegnung bekämpft werden.

C. Binz [6]) hat die Untersuchungen über die *Wirkungen* d *Hydroxylamins* und des *Natriumnitrits* [7]) fortgesetzt.

T. L. Brunton und T. J. Bokenham [8]) haben vergleichen Untersuchungen über die *Wirkung* des *Hydroxylamins* und d *Nitrite* auf den *Blutdruck* ausgeführt; beide Verbindungen setz den Blutdruck herab.

A. Falck [9]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *Wirku von Chloraten* [10]) geliefert. Er hat festgestellt, dafs das Hämoglob verschiedener Thiere, wenn es gelöst ist, annähernd gleich schn verändert wird, dagegen nach verschieden langer Zeit, wenn es den Blutkörperchen eingeschlossen ist. Dieses abweichende V halten der Blutarten ist gröfstentheils begründet in der den Bl körperchen eigenthümlichen Widerstandskraft, zum Theil al

---

[1]) Ber. 1889, 144. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 25, 2 — [3]) Daselbst, S. 326. — [4]) Daselbst, S. 306; Chem. Centr. 1889b, 604. [5]) Chem. Centr. 1889b, 604. — [6]) Daselbst, S. 1060. — [7]) JB. f. 1888, 2 — [8]) Lond. R. Soc. Proc. 45, 352. — [9]) Chem. Centr. 1889b, 344. [10]) Vgl. JB. f. 1888, 2444.

auch darin, dafs bestimmte Bestandtheile des Serums, die das Eindringen des Chlorats in die Blutkörperchen beeinflussen können, in wechselnder Menge vorhanden sind. Falck gelangt zu dem Schlusse, dafs die hohe Widerstandskraft der Kaninchen gegen die Chloratwirkung, wenn nicht ausschliefslich, so doch zum grofsen Theil begründet ist in dem Wasserreichthum, sowie der Armuth des Blutes an Serumglobulin und Galle. Es tritt bei Kaninchen die typische Chloratwirkung ein, wenn man durch wasserentziehende Mittel das Blut der Thiere eindickt, damit zugleich Salz- und Eiweifsgehalt erhöht und durch geeignete Eingriffe den Uebertritt der Gallenbestandtheile in das Blut begünstigt.

L. Riefs[1]) hat einen Beitrag zur Lehre von der *Wirkung* der *chlorsauren Salze* auf den thierischen Organismus geliefert. Kaninchen wurde eine fünfprocentige Lösung von Kaliumchlorat in den Magen eingeführt. Nach 1,2 bis 5,1 g pro Kilogramm Körpergewicht starben die Thiere binnen 30 Minuten bis 34 Stunden. Während des Lebens zeigte der Blutfarbstoff weder Abnahme, noch Veränderung, dagegen bildete sich im Leichenblute in 15 bis 44 Stunden Methämoglobin, welches unter dem reducirenden Einflusse der Fäulnifs nach 7 bis 13 Tagen verschwand. Bei Kaninchen beruht die toxische Wirkung nicht auf einer Zersetzung des Blutfarbstoffes, sie ist auch keine Kaliumwirkung, sie ist vielmehr eine specifische Wirkung auf die Centralorgane. Beigabe von Säuren befördert den Eintritt der Vergiftung nicht, wohl aber Beigabe von Natriumdicarbonat, welche eine Reizung der Magenschleimhaut hervorruft.

H. v. Wyss[2]) hat die *Wirkung* der *schwefligen Säure* auf den thierischen Organismus untersucht.

R. H. Chittenden und A. Lambert[3]) haben die *physiologischen Wirkungen* der *Uransalze* untersucht.

P. Langlois und Ch. Richet[4]) haben den Einflufs der *Anästhetica* auf die *Respirationsbewegungen* untersucht.

---

[1]) Ber. 1889, 29. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 29. — [3]) Zeitschr. Biol. 25, 513. — [4]) Compt. rend. 108, 681.

R. Martin und R. N. Wolfenden[1]) haben die *physiologische Wirkung* des *Samens von Abrus precatorius*[2]) studirt.

R. Dubois[3]) hat die *Wirkungen* von Inhalationen mit *Aethylenchlorid* studirt.

Derselbe[4]) hat weitere[5]) Mittheilungen über die *Wirkung von Aethylenchlorid auf die Cornea* gemacht.

H. Weiske und E. Flechsig[6]) haben Versuche über die *Wirkung des Alkohols* bei *Herbivoren* angestellt.

Th. Weyl[7]) hat die *Wirkungen des Anthrarobins* und *Chrysarobins* auf gesunde Thiere studirt. Chrysarobin wirkt bei innerlicher Darreichung schon in kleinen Dosen giftig, dagegen ist Anthrarobin auch in grofsen Dosen bei cutaner, subcutaner und stomachaler Application durchaus ungiftig. Das Anthrarobin erscheint im Harne wahrscheinlich zum grofsen Theil unverändert, zum kleineren oxydirt als Alizarin. Es ist bisher nicht sicher erwiesen, dafs Chrysarobin im Organismus in Chrysophansäure übergeführt und als solche ausgeschieden wird.

J. Sawadowski[8]) hat die *Wirkung des Antipyrins* im Thierkörper untersucht.

P. Petrazzani[9]) hat den Einflufs folgender Substanzen auf den *Gehirnpuls* untersucht: *Antifebrin*, *Antipyrin*, *Cocaïn*, *Chloral*, *Morphin*, *Aether*, *Hyosciamin*, *Hypnon*, *Methylal*, *Amylenhydrat*, *Amylnitrit*, *Sparteïnsulfat*.

P. Giacosa[10]) hat die *physiologische Wirkung* des *Artarins* untersucht.

N. Gréhant[11]) hat die *Wirkungen* der *Blausäure* studirt.

G. Bufalini[12]) hat das *Chinojodin*, ein Additionsproduct von Chinolin und Chlorjod, $C_9H_7N.JCl$, gegen *Asthma* angewendet.

V. Cervello und G. Caruso-Pecoraro[13]) haben die diuretische Wirkung des *Caffeïns* in Verbindung mit *Paraldehyd* studirt.

---

[1]) Ber. 1889, 769, 770; Lond. R. Soc. Proc. 46, 94. — [2]) JB. f. 1888, 2375. — [3]) Compt. rend. 108, 191. — [4]) Ber. 1889, 207. — [5]) JB. f. 1888, 2446. — [6]) Chem. Centr. 1890b, 984. — [7]) Pflüger's Arch. Physiol. 43, 367. — [8]) Ber. 1889, 410. — [9]) Ann. chim. farm. [4] 10, 358. — [10]) Daselbst, S. 257. — [11]) Compt. rend. 109, 502. — [12]) Ann. chim. farm [4] 9, 258. — [13]) Daselbst, S. 255.

Th. Weyl[1]) hat die Zusammensetzung des *Creolins* ermittelt und Versuche über die *Wirkung* desselben auf den thierischen Organismus angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die verwendeten Creolinsorten nicht völlig ungiftig sind. In der inconstanten Zusammensetzung dieser Körper liegt auch ein Grund, der zur Vorsicht bei der Anwendung am Menschen mahnt.

G. Bardet[2]) hat vergleichende Untersuchungen über den *therapeutischen Werth* verschiedener *Digitalinsorten* angestellt.

Destrée[3]) hat die Wirkungen der *Euphorbia pilulifera* gegen *Asthma* studirt.

O. Loew[4]) hat physiologische Notizen über *Formaldehyd* veröffentlicht. Eine 1 prom. Lösung von Formaldehyd bringt Spirogyren in 12 Stunden zum Absterben. Spaltpilze können sich in einer sonst vortrefflichen Nährlösung nicht entwickeln, wenn 0,1 Prom. des Aldehyds zugesetzt ist. Sprofspilze vertragen einige Zeit 0,1 Proc. Aldehyd in der Nährlösung; Asseln, Würmer und Mollusken sterben binnen 1 bis 2 Stunden, wenn dem Wasser 0,5 Prom. Formaldehyd zugesetzt wird, gewisse Insectenlarven können jedoch bei dieser Concentration tagelang fortleben. Die Giftwirkung des Formaldehyds beruht auf dessen Einwirkung auf labile Amidogruppen. Enzyme werden wirkungslos, wenn sie mit Formaldehyd einen Tag lang in Berührung bleiben, wobei bisweilen Niederschläge entstehen. Peptonlösung wird durch Formaldehyd gefällt, Eiweifs giebt nur eine Trübung; die Fällung des Peptons rührt von dem im käuflichen Pepton enthaltenen Propepton her.

D. Takahashi und Y. Inoko[5]) haben die Wirkungen des von gewissen giftigen Fischarten stammenden *Fugugiftes* untersucht.

L. Lewin[6]) beschreibt die Eigenschaften und Wirkungen des durch J. Hay aus Abyssinien geschickten *Hayagiftes*, welches ein Gemenge amorpher Substanzen ist. Charakteristisch ist die

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 813; Ber. 1889, 138. — [2]) Compt. rend. 109, 755. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 10, 42. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 90. — [5]) Daselbst 1889b, 606. — [6]) Ber. 1889, 442.

durch das Gift bewirkte Anästhesie der Cornea, welche stundenlang andauerte. Lewin meint, dafs es sich um *Erythrophläin* aus der Rinde von Erythrophlaeum guinense handelt. O. Liebreich[1]) hält das von Lewin untersuchte *Gift* für identisch mit dem der *Brillenschlange*, *Naja Haje*.

G. Falkson[2]) hat einen Beitrag zur Kenntnifs der *physiologischen Wirkung des Isatropylcocaïns* geliefert.

Die physiologischen und therapeutischen *Wirkungen* des *Methylals* hat St. Personali[3]) untersucht.

N. Kowalewsky[4]) hat die *Wirkung von Methylenblau auf die Säugethiere* untersucht.

Nach Untersuchungen von A. Lamal[5]) wird das *Morphin im Organismus*, wenn auch nicht immer vollständig, in *Oxymorphin* umgewandelt, das in den Harn übergeht. Bei toxikologischen Untersuchungen ist daher neben dem Morphin auch Oxymorphin zu suchen.

E. Pinzani[6]) hat den Einflufs des *Mutterkorns* auf das *Puerperium* untersucht.

K. A. H. Mörner[7]) beschreibt einen Fall von *Natriumbenzoatvergiftung*.

Die physiologischen und therapeutischen *Wirkungen* des *o-Methylacetanilids* haben Dujardin-Beaumetz und P. Bardet[8]) untersucht.

J. F. Heymans[9]) hat die *relative Giftigkeit* von *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Brenzweinsäure* und ihren Natriumsalzen ermittelt. Neutrales Natriumoxalat ist sehr giftig; die Wirkung der Natriumsalze der homologen Säuren ist dagegen so gering, dafs diese Substanzen kaum noch als Gifte zu betrachten sind.

R. Dubois und L. Vignon[10]) haben die *physiologische Wirkung* von *p*- und *m-Phenylendiamin* untersucht.

---

[1]) Ber. 1889, 443. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 1057. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 10, 10. — [4]) Ber. 1889, 452. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 440, 729. — [6]) Ann. chim. farm. [4] 9, 55. — [7]) Ber. 1889, 453. — [8]) Compt. rend. 108, 571. — [9]) Chem. Centr. 1889a, 356. — [10]) Ber. 1889, 207.

L. Sansoni[1]) hat die therapeutische *Wirkung des Phenylurethans* untersucht.

Stukovenkov[2]) berichtet über die Resultate, welche Er bei der Anwendung des *benzoësauren Quecksilbers* gegen *Syphilis* erzielt hat.

Stift[3]) hat Versuche über den *Einfluſs des Saccharins auf die Verdauung* angestellt, welche Ihn zu dem Schlusse führen, daſs das Saccharin als ein verdauungsstörender, gesundheitsschädlicher Körper zu betrachten sei.

Petschek und Zerner[4]) haben Untersuchungen über die *Saccharinwirkung* angestellt. Das Saccharin hindert die Umwandlung des Amylums durch Ptyalin und Malzdiastase, jedoch nur in Folge der sauren Reaction. Die Behinderung entfällt, wenn man die betreffenden Flüssigkeiten neutralisirt oder wenn man von vornherein das Natriumsalz des Saccharins anwendet. Das letztere dürfte für den menschlichen Organismus unschädlich sein.

Ueber *Saccharinwirkung* liegen ferner Beobachtungen vor von Kr., E. Gans, Th. Stevenson und C. Wooldridge[5]); über den *Einfluſs des Saccharins* auf die *Magen-* und *Darmverdauung* von E. Gans[6]).

P. Marfori[7]) hat die Wirkung des *Santonins* studirt.

J. Munk[8]) hat die *Wirkungen der Fettsäuren* und *Seifen* im Thierkörper studirt. Bei Hunden und Kaninchen tritt nach Einspritzung von Natronseifen Abschwächung und Abnahme der Herzschläge ein. Die Natronsalze flüchtiger Säuren (*Buttersäure*) zeigen diese Wirkung nicht. Von den mit dem Pfortaderblut eintretenden Seifen hält die Leber einen groſsen Theil zurück resp. wandelt diesen um, weshalb nur wenig in den allgemeinen Kreislauf gelangt und die Wirkung auf das Herz eine mäſsige ist. Wird die Leber durch Injection mit Seife überschwemmt, so geht ein Antheil unverändert durch. Von den im Darm resorbirten Seifen geht nur wenig ins Blut über, der gröſste Theil

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 10, 365. — [2]) Daselbst 9, 258. — [3]) Biederm. Centr. 18, 458. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 468. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 612, 613. — [6]) Daselbst, S. 693. — [7]) Ann. chim. farm. [4] 10, 153. — [8]) Chem. Centr. 1889b, 376.

wird in Neutralfett verwandelt, das in den Chylus übertritt, in welchen Seifen nicht übergehen. Die ins Blut gelangenden Seifen verzögern dessen Gerinnung.

G. Albini und G. Sanna-Salaris[1]) haben durch Thierexperimente nachgewiesen, dafs der Organismus sich an das *Strychnin* gewöhnen kann. Im Harne der Versuchsthiere, denen das Strychnin eingespritzt wurde, war dasselbe niemals nachzuweisen.

Funaioli und Raimondi[2]) haben therapeutische Studien über das *Sulfonal* angestellt.

L. Brieger[3]) hat Seine[4]) Untersuchungen über *Tetanin* und *Mytilotoxin* fortgesetzt. Das Tetanin wurde auch aus dem Arme eines an Tetanus erkrankten Mannes erhalten. Salzsaures Tetanin, ein halbes Jahr aufbewahrt, hatte seine Giftigkeit verloren. Das Mytilotoxin ist ebenfalls leicht zersetzlich, mit Kalihydrat destillirt, liefert es Trimethylamin.

G. Poppi[5]) hat die physiologischen und therapeutischen *Wirkungen des Urals* (*Chloralurethan*) untersucht.

P. Albertoni[6]) hat das *Verhalten* und die *Wirkung* der *Zuckerarten* im Organismus untersucht.

C. Sanquirico[7]) beschreibt eine Modification der *Auswaschung des Organismus bei Vergiftungen.*

A. Filippi[8]) beschreibt einen Fall von *Benzinvergiftung.*

J. Geppert[9]) hat Versuche zur Lösung der Frage über das *Wesen der Blausäurevergiftung* angestellt.

U. Mussi[10]) beschreibt die gerichtlich-chemische Untersuchung in einem Falle von *acuter Cocaïnvergiftung.*

Racine[11]) hat einen *Warnungsapparat* gegen *Kohlenoxydvergiftung* angegeben, welcher schon bei einem Gehalt der Luft von 0,75 Proc. Kohlenoxyd ein Läutewerk in Bewegung setzt.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 19. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 9, 113; Chem. Centr. 1889a, 615. — [3]) Ber. 1889, 696. — [4]) JB. f. 1888, 2407. — [5]) Ann. chim. farm. [4] 10, 145. — [6]) Daselbst 9, 65. — [7]) Daselbst 10, 239. — [8]) Daselbst, S. 36. — [9]) Chem. Centr. 1889a, 611. — [10]) Ann. chim. farm. [4] 10, 161. — [11]) Bull. soc. chim. [3] 1, 555.

L. Lewin[1]) beschreibt die allgemeine und Haut-*Vergiftung durch Petroleum.*

Pedicini[2]) beschreibt fünf Fälle von *Stechapfel-Vergiftung.*

Gährung, Fäulnifs und Fermente.

a) Gährung und Fäulnifs.

V. Marcano[3]) theilte Untersuchungen mit über die *alkoholische Gährung des Rohrzuckersaftes*, welche sich mit der Frage befassen, ob in den tropischen Gegenden bei der alkoholischen Gährung des Rohrzuckersaftes dieselben Organismen vorkommen und ob dieselben Producte entstehen, wie bei der alkoholischen Gährung der Zuckerlösungen in den gemäfsigten Klimaten. Betrachtet man den Niederschlag, welcher sich bei der Vergährung des Rohrzuckersaftes absetzt, so zeigt sich derselbe aus Zellen zusammengesetzt, welche viel kleiner sind als diejenigen der Bierhefe. Die Zellen sind rund, sehr glänzend, von Granulationen durchsetzt, von einander getrennt und bilden auch keine Trauben oder Reihen. Werden die Zellen stets in demselben Mittel gezüchtet, so bleiben sie, auch nach einer Reihe von Culturen, immer identisch, bringt man sie aber in zuckerreichere Culturlösungen oder in Stärke- oder Dextrinlösungen, so entsteht ein Mycelium von filzartigem Aussehen, dessen Fäden bald die ganze Flüssigkeit durchziehen. Bringt man den Schimmel in die alte Zuckerlösung zurück, so bilden sich wieder die Hefezellen. Bei allen Gährungsprocessen, die mit einer gewissen Langsamkeit oder bei stärkerem Luftzutritt vor sich gegangen sind, finden sich die Hefe und das Mycelium gleichzeitig. Die Morphologie des Fermentes gestattet seine Unterscheidung von der Bierhefe, von der es auch

---

[1]) Ber. 1889, 443; Arch. pathol. Anat. 112, 35. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 10, 35. — [3]) Compt. rend. 108, 955.

in seinen Producten verschieden ist. Ihre Hauptwirksamkeit üb diese Hefe bei 30 bis 35° aus, und ist dieselbe gegen Temperatur verminderung sehr empfindlich; bei 18 bis 20° schon wird di Gährung sehr verlangsamt. Der Concentrirungsgrad der Zucker lösung ist auch nicht ohne Einflufs; den besten Erfolg erziel man mit Lösungen von 18 bis 19° Zuckergehalt. Das Fermen scheidet sowohl im Hefen- als auch im Schimmelzustande ein Diastase ab, welche den Rohrzucker invertirt. Der Betrag a *Alkohol*, den man mit dieser Hefe erhält, ist geringer, als wi man durch Bierhefe erzielt. Der so erhaltene Alkohol unte scheidet sich von den anderen 1) durch die Gegenwart beträcht licher Mengen *Methylalkohol*, 2) durch die Abwesenheit höher Alkohole, und 3) durch die Gegenwart einer fetten Säure, welch in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und m den Alkalien in wässerigem Alkohol unlösliche Salze bilde Glycerin und Bernsteinsäure finden sich nicht, dagegen komm *Mannit* (ungefähr 1,4 Proc. von dem vergohrenen Zucker) con stant vor.

L. Lindet[1]) untersuchte die *Einwirkung von Kohlensäu auf die Gährungsproducte.* Ebenso wie der bei der alkoholische Gährung sich bildende Alkohol auf die Gährung einen hemme den Einflufs ausübt, sollte untersucht werden, ob das andere b der Gährung des Zuckers sich bildende Hauptproduct, die Kohle säure, auf die Gährung eine analoge Wirkung ausübt. Zu de Ende wurden verschiedene Proben mit Schwefelsäure angesäuert Biermaische, welche alle mit der gleichen Menge Hefe verset waren, unter verschiedenem Druck (20, 40, 60 cm) vergohre Trotz der verschiedenen Bedingungen verlief jedoch die Gä rung in allen Fällen ganz gleichmäfsig, und die Kohlensäu wie der Druck sind hiernach also, wenigstens innerhalb der ei gehaltenen Grenzen, ohne Einflufs auf den allgemeinen Verla der Gährung.

V. Thylmann und A. Hilger[2]) untersuchten die *Produ*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 195. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 260 (Aus Ber. (Ausz.) 1889, 344; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 111 (Ausz.).

der alkoholischen Gährung mit specieller Berücksichtigung der Glycerinbildung. Die Gährungsversuche, welche mit verschiedenen Lösungen von Zuckerarten, bei verschiedenen Temperaturen, bei Luftzutritt und Luftabschlufs, ferner mittelst reiner normaler Bierhefe, sowie Reinculturen mit und ohne Nährstoffe für die Hefe, wobei auch die Dauer der Gährung berücksichtigt wurde, angestellt wurden, ergaben Folgendes: Bei langsamer Gährung und niederer Temperatur wurde die Glycerinbildung vermindert. Das für Wein festgesetzte Verhältnifs zwischen Alkohol und Glycerin von 100:7 im Minimum erwies sich für reine Zuckerlösungen nicht zutreffend. Die Vergährungen von Zuckerlösungen mit gewöhnlicher Bierhefe ergaben im Durchschnitt das Verhältnifs 100:4,6. Bei Zuckerlösungen mit einem Zusatz von Nährstoffen war die Glycerinbildung meistens in erhöhtem Mafse zu beobachten. Ob die Gährung bei Luftzutritt oder Luftabschlufs stattfindet, war von keinem merklichen Einflufs auf die Glycerinbildung. Eine Temperatur von 35° verlangsamte die Gährung, zugleich aber auch die Glycerinbildung, welches letztere bei der durch zu starke Concentration der Zuckerlösungen verlangsamten Gährung nicht der Fall war. Wenn Zuckerlösungen einen gröfseren Procentsatz Zucker enthielten, war die Bildung von Glycerin gegenüber Alkohol in vermehrtem Mafse zu beobachten, und zwar bei denjenigen, welche bei Luftzutritt vergohren waren, am erheblichsten. Bei Luftabschlufs ging der Verlauf der Gährung nicht so regelmäfsig von statten und auch langsamer als bei Luftzutritt. Die Temperatur war von grofsem Einflufs auf die Gährungsdauer. Mit der Concentration der Zuckerlösungen nahm die Intensität der Gährung ab. In Bezug auf die Bildung flüchtiger Säuren (Essigsäure) war keine Regelmäfsigkeit zu bemerken. Bei Lösungen mit 30 und 40 Proc. Zucker war starke Vermehrung der Acidität eingetreten, und zwar in erhöhtem Mafse bei den offen vergohrenen Proben; auch schien in letzterem Falle die Bernsteinsäurebildung vermehrt. Fuselöle waren qualitativ in jeder vergohrenen Flüssigkeit nachweisbar, schienen jedoch nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein.

Martinaud[1]) stellte über die *Gährung* mit *verschiedenen Hefen* vergleichende Untersuchungen an, um festzustellen, ob man bei Verwendung von Weinhefen reinere Alkohole erhält, als mit Prefshefen. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene auf Trauben oder in Most gesammelte Hefen isolirt und in Zuckersaft gesät; zum Vergleiche ferner die gewöhnlichen Hefen der Brennereien angewendet. Die Versuche zeigten nun, dafs allerdings Unterschiede hervortreten, dafs aber doch die Reinheit der Alkohole mehr durch eine vollkommene Rectification als durch Anwendung einer besonderen Hefe zu erreichen gesucht werden sollte.

Percy F. Frankland, Grace C. Frankland und J. J. Fox[2]) berichteten über *reine Gährung von Mannit und Glycerin*. Sie isolirten einen Mikroorganismus aus Schafsmist und stellten Reinculturen von ihm dar. Derselbe hat das Aussehen eines Bacillus mit abgerundeten Ecken, hat eine Länge von 1,5 μ bis 5,1 μ und eine Breite von 0,8 μ bis 1,0 μ. Er kommt in Gelatine und anderen festen Nährmedien meist in Paaren vor, während er in Gährflüssigkeiten lange Fäden zu bilden scheint. Ueberhaupt wechselt sein Aussehen je nach dem Nährmedium, auf dem er gezogen. Er verflüssigt *Gelatine* und vermag Kohlenhydrate und polyhydrische Alkohole zu vergähren. Man untersuchte seine Gährwirkung auf Mannit und Glycerin genauer. Die Gährversuche wurden derart angestellt, dafs 60 g Mannit resp. Glycerin, 2 g Pepton, 30 g Calciumcarbonat mit 200 ccm einer Salzlösung, welche aus 5 g Kaliumphosphat, 1 g krystallisirtem Magnesiumsulfat und 0,5 g Chlorcalcium in 5 Liter Wasser gelöst bestand, versetzt, das Ganze mit Wasser auf 2 Liter verdünnt, sterilisirt, mit dem Mikroorganismus geimpft und bei 38 bis 40° vergährt wurde. Die Gährungsproducte waren, beim Mannit wie beim Glycerin, im Wesentlichen dieselben: Aethylalkohol, Spuren höherer Alkohole, Essigsäure und kleine Mengen Ameisensäure wie Bernsteinsäure. Die Ameisensäure schien in beiden Fällen auf Kosten der Essig-

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 259 (Ausz.). — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 46, 345; Chem. News 60, 187.

säure gebildet zu sein. Bei der Mannitgährung war es unmöglich zu entscheiden, ob die gebildete Bernsteinsäure synthetischen oder analytischen Ursprunges war. Bei der Glyceringährung war sie augenscheinlich synthetischen Ursprunges. Die bei den Gährungen sich bildenden Hauptproducte, Aethylalkohol und Essigsäure, wurden bei der Gährung von Mannit im Verhältnifs von 2 Mol. Alkohol zu 1 Mol. Essigsäure und bei derjenigen von Glycerin im Verhältnifs von 3 Mol. Alkohol zu 1 Mol. Essigsäure gebildet. In beiden Fällen war die Zersetzung durch die Gährung nur eine unvollständige, stets wurden beträchtliche Mengen Mannit und besonders von Glycerin noch neben den Gährungsproducten gefunden. Aufser Mannit und Glycerin vermochte der Mikroorganismus auch Glykose, Kandiszucker, Milchzucker, Stärke und Calciumglycerat zu vergähren, wogegen er Dulcit, Erythrit, Aethylenglycol, Calciumlactat, Calciumtartrat, Calciumcitrat und Calciumglycollat nicht zu verändern vermochte. Seine Unfähigkeit, *Dulcit* zu vergähren, ist von besonderem Interesse. Im Hinblick auf die Beziehungen von Dulcit zu Galactose und von dieser zu Milchzucker ist anzunehmen, dafs die Gährung, welche der Bacillus in *Milchzucker* hervorruft, sich allein auf den Dextrosetheil des Milchzuckermoleküls beschränkt. Bei der Wirkung ferner, welche dieser Bacillus auf *Stärke* ausübt, wird dieselbe zuerst gelöst und dies ist zweifellos die Wirkung eines diastatischen Fermentes, welches dem Bacillus seine Entstehung verdankt, ebenso wie das peptonisirende Ferment, durch welches die Verflüssigung der Gelatine, wie oben bemerkt, hervorgebracht wird. Im Hinblick auf die charakteristischen Producte, Aethylalkohol und Essigsäure, welche er bei der Gährung erzeugt, schlagen Dieselben für den Mikroorganismus den Namen *Bacillus aethaceticus* vor.

Die Untersuchung von W. Stone und B. Tollens[1]) über die *Gährung von Galactose, Arabinose, Sorbose und einige andere Zuckerarten* ist auch noch in eine andere Zeitschrift[2]) übergegangen.

---

[1]) JB. f. 1888, 2459. — [2]) Monit. scientif. [4] 3, 674.

Berthelot[1]) veröffentlichte Studien zur Geschichte d *Raffinose.* Er erhielt dieselbe aus Alkohol krystallisirt, und zw in kleinen, harten, körnigen Krystallen mit 5 Mol. Krystallwass $C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$, sowie aus wässerigem Alkohol in blätterig Krystallen mit 6 Mol. Krystallwasser, $C_{18}H_{32}O_{16}.6H_2O$. D Rotationsvermögen der Lösungen beider Hydrate erwies s als gleich. Vielleicht existirt noch ein drittes Hydrat mit 4 M Krystallwasser, $C_{18}H_{32}O_{16}.4H_2O$. Die alkoholische Gährung d Raffinose zeigt gewisse bemerkenswerthe Besonderheiten. Un dem Einflusse einer guten Bierhefe vergährt die Raffinose vo ständig. Wendet man aber eine schon abgeschwächte Hefe so ist die Gährung nur eine theilweise, sie hört nach 48 Stund auf, nach Vergährung von ungefähr ein Drittheil des Ganz und schreitet nicht weiter vor. Die Erscheinung scheint eine Anfangszersetzung der Raffinose hinzuweisen, vielleicht Glykose, welche vergährt und verschwindet, sowie in entwe eine andere Zuckerart aus der Gattung der Saccharosen, wel im Stande ist, eine reducirende Wirkung auszuüben, oder in Gemisch von zwei Glykosen, von denen die eine reducirend wi

D. Loiseau[2]) theilt hieran anschliefsend Versuche über *Gährung der Raffinose in Gegenwart verschiedener Arten Bierhefe* mit. Er fand, dafs die Gährung der Raffinose eine v ständige ist in Gegenwart einer von Untergährung herstamm den Bierhefe, dafs aber bei Gegenwart einer von Obergähru herstammenden Bierhefe die Gährung nur eine theilweise und dafs man hier nur an Alkohol und Kohlensäure ein Dr theil von dem erhält, was man mit Untergährungshefe erzi Die Raffinose scheint hiernach zwei Arten von Glykose zu geb von denen die eine stets der Gährung unterliegt, die andere a der Wirkung einer von Obergährung herstammenden Hefe wid steht und nur mit einer von Untergährung erhaltenen vollstän vergährt.

G. Gastine[3]) berichtete über die *alkoholische Gährung Honigs und die Bereitung von Meth.* Er fand die Ursache

[1]) Compt. rend. 109, 548. — [2]) Daselbst, S. 614. — [3]) Daselbst, S.

die meist nur unvollkommen sich vollziehende Gährung des Honigs darin, dafs die alkoholischen Fermente in dem an mineral- und stickstoffhaltiger Substanz armen Honig die für ihre Entwickelung nöthigen Bedingungen nicht finden. Er versetzte daher die Honiglösungen mit Ammoniaksalzen, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalium-, Magnesia- und Kalksalzen, und erzielte unter diesen Umständen wirklich eine vollständige, rasche Vergährung der Honiglösungen, ganz analog der Weingährung. Das Gemisch, welches bei einer Temperatur von 22 bis 25° die vollständige Gährung einer 250 bis 300 g Honig enthaltenden Lösung am besten zu bewirken schien, bestand aus: 100 Diammoniumphosphat, 350 neutralem Ammoniumtartrat, 600 Kaliumditartrat, 20 Magnesia, 50 Calciumsulfat, 3 Kochsalz, 1 Schwefel, 200 Weinsäure. Von diesem Gemisch kamen 5 bis 7 g per Liter Flüssigkeit zur Anwendung, und es genügt in der Praxis die Dosis von 5 g per Liter als Grenze zur vollständigen Vergährung. Die so verbesserte Honiglösung enthält im Liter folgende Elemente:

	für 5 g Salzgemisch	für 7 g berechnet
Ammoniak-Stickstoff . . .	0,269	0,376
Phosphorsäure	0,195	0,273
Kali	0,545	0,763
Magnesia	0,072	0,101
Kalk	0,059	0,082
Schwefelsäure	0,084	0,117
Chlorcalcium	0,011	0,015
Schwefel	0,003	0,004
Weinsäure	3,680	5,152

Bei der Gährung einer 230 g Honig resp. 167 g wasserfreie Glykose im Liter enthaltenden Lösung unter Zusatz von 7 g des Gemisches waren nach 12 Tagen 9 Vol.-Proc. Alkohol gebildet und nur 0,9 Proc. Zucker unangegriffen geblieben, der Ammoniak-Stickstoff und die Phosphorsäure zum grofsen Theile von der gebildeten Hefe absorbirt. Die gleiche Honiglösung, in der Kälte sich selbst überlassen, lieferte nach 15 Tagen nur 1 Vol.-Proc. Alkohol; wurde ihr danach von dem Nährgemisch zugesetzt, so entwickelte sich die alkoholische Gährung jetzt sehr rasch. Nach diesen Erfahrungen erscheint es feststehend, dafs der Nichterfolg

bei der Methbereitung darin zu suchen ist, dafs die Honiglösung an und für sich nicht genügende Nahrung für die Fermente besitzt, und dafs, wenn die Methbereitung zufällig gelingt, die zum Leben der Fermente nothwendigen Substanzen auch nur zufällig in die Honiglösung hineingekommen sind.

M. Nencki und N. Sieber[1]) berichteten über die *Bildung von Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers.* Sie untersuchten die Spaltungsproducte des Zuckers durch die *Rauschbrandbacillen.* Zu dem Ende wurden 2 Liter steriler Rinderbouillon aus 1 kg Fleisch mit 100 g reinem, schwach geglühtem Calciumcarbonat und 200 g krystallisirtem, sogenanntem amerikanischen Traubenzucker versetzt, hierauf noch zwei Tage bei 100° sterilisirt, sodann mit Rauschbrandbacillen von einer eben vergährten Eiweifslösung inficirt, die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure ausgetrieben und bei 38° stehen gelassen. Das bei der Gährung sich entwickelnde Gas bestand aus 77,96 Vol.-Proc. Kohlensäure und 21,89 Vol.-Proc. Wasserstoff. Die vergährte Flüssigkeit enthielt noch unveränderten Zucker, sie wurde mit Oxalsäure bis zur völligen Ausfällung des gelösten Kalkes versetzt und destillirt. In das Destillat gingen die flüchtigen, aus Essigsäure und Buttersäure bestehenden Fettsäuren über. Der Destillationsrückstand gab an Aether Milchsäure ab, welche sich als *Gährungsmilchsäure* erwies. Bei einem zweiten Versuch wurde der Zucker nicht in Rinderbouillon, sondern in Hefeabkochung gelöst und mit Rauschbrandbacillen inficirt. Die wie bei dem ersten Versuche verarbeitete Nährlösung enthielt ebenfalls Gährungsmilchsäure. Wird eine zuckerhaltige Nährlösung nicht mit einer Reincultur, sondern mit der serösen Flüssigkeit aus der Geschwulst des rauschbrandkranken Thieres geimpft, so entsteht ebenfalls Gährungsmilchsäure. Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dafs die Rauschbrandbacillen den Zucker zunächst in die gewöhnliche, sogenannte Gährungsmilchsäure verwandeln, aus der hierauf unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung Buttersäure entsteht. Die Zersetzung des Zuckers

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 423; Monatsh. Chem. 10, 532.

ist keine vollständige, indem auch nach längerem Stehen, wenn bereits die Gasentwickelung aufgehört hat, die Nährlösung noch unveränderten Zucker enthält. Wie schon Nencki und Sieber bei der Untersuchung über die Zersetzung des Eiweifses [1]) bemerkt, ist es Ihnen gelungen, aus den Rauschbrandgeschwülsten aufser den Rauschbrandbacillen noch einen Mikrococcus zu isoliren. Dieser Mikrococcus vergährt auch Zucker, und zwar viel intensiver und vollständiger als wie die Rauschbrandbacillen. Die hier entstandene Milchsäure ist aber die *Fleisch-* oder *Paramilchsäure*. Nencki und Sieber bezeichnen daher den von Ihnen isolirten Mikrococcus als *Mikrococcus acidi paralactici*. Die Mikrococcen acidi paralactici sind anaërober Natur und haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,6 μ. Sie besitzen keine Eigenbewegung und erscheinen meistens in Form von Diplococcen; doch auch in längeren Gliedern zu drei, vier bis sechs vereint; ebenso in Haufen ähnlich den Staphylococcusformen. In hoher Cultur wächst der Mikrococcus sowohl in Nährgelatine, als auch in glycerinhaltigem Nähragar. Sein Wachsthum, namentlich bei Bruttemperatur, ist ein sehr rasches. Schon 24 Stunden nach der Impfung treten die Colonien auf, die in den nächsten acht Tagen rasch an Umfang zunehmen. Später scheint ein Stillstand in der Vermehrung einzutreten. Sie verflüssigen Nährgelatine nicht, sie färben sich nach Gram auch mit wässerigem Methylenblau, am besten jedoch mit Ziehl'scher Fuchsinphenollösung. Die Coccen scheinen eine Kapsel zu besitzen, doch gelang es nicht, dieselbe durch Färbung deutlich zum Vorschein zu bringen. Sterile Milch wird durch den Mikrococcus bei Bruttemperatur nach 48 Stunden, bei Zimmertemperatur etwas langsamer zur Gerinnung gebracht. Der Mikrococcus ist pathogen; er bewirkt beim Meerschweinchen Phlegmonen, welche unter geeigneten Umständen zu brandiger Nekrose und zum Tod des Thieres führen. Der Mikrococcus acidi paralactici ist möglicherweise identisch mit dem von Gaesta Grotenfelt [2]) beschriebenen

[1]) Siehe diesen JB., S. 2214. — [2]) Fortschritte der Medicin 1889, 124; im vorliegenden Bericht nicht weiter besprochen.

Streptococcus acidi lactici. Ein schliefslich noch mit einer nich ganz reinen, aufser dem Mikrococcus acidi paralactici auch noc Rauschbrandbacillen oder deren Sporen enthaltenden Cultur an gestellter Versuch ist dadurch von besonderem Interesse, daf hierbei aufser normalem Butylalkohol und Buttersäure sowoh die Gährungsmilchsäure als auch die Paramilchsäure als Gäh rungsproducte erhalten wurden. Es waren also bei diesem Ver suche sowohl die optisch inactive, als auch die active Milchsäur entstanden. Die Menge der ersteren war überwiegend, etwa ²/ betragend, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs jeder de beiden in der Nährlösung vorhandenen Mikroben die seinen Stoffwechsel eigenthümliche Milchsäure gebildet hat. Die Isomeri der beiden Säuren, welche beide Aethylidenmilchsäuren sind, is noch immer nicht aufgeklärt; ebenso die Thatsache, dafs in Thierkörper und durch gewisse Mikroben aus Zucker die optisch active, durch Alkalien und durch andere bestimmte Spaltpilze da gegen die optisch inactive Modification entsteht. Die Entstehun von Fleischmilchsäure durch Gährung des Zuckers kann nich mehr bezweifelt werden. Beide Aethylidenmilchsäuren, sowoh die inactive wie die active, sind Gährungsproducte der Kohlen hydrate. Die Benennung „Fleischmilchsäure“ hat für die optisch active Säure keinen Sinn mehr, weshalb es richtig sein wird, si von jetzt ab als Paramilchsäure zu bezeichnen. Es kann nich in Abrede gestellt werden, dafs die in thierischen Geweben un namentlich im Muskel vorkommende Paramilchsäure zum geringe Theile auch aus Eiweifsstoffen entstehen kann. Die wahrschein lichste und natürlichste Annahme ist aber, dafs diese Säure im Thierkörper aus Glykogen und anderen Kohlenhydraten ge bildet wird.

J. Nefsler[1]) veröffentlichte Untersuchungen über *mangelhafte Gährung* bei *Trauben-, Obst- und Beerenweinen*, sowie das *Abhalten der Luft* von denselben. Im Allgemeinen vergährt der Traubenmost gut, und es fehlt nur selten an Hefe und an den dieser nöthigen Stoffen. Die unvollständige Gährung desselben rührt meistens

---

¹) Chem. Centr. 1889 b, 774 (Ausz.).

daher, dafs der Wärmegrad hierfür zu niedrig ist, oder dafs in Folge von mangelhaftem Luftabschlufs oder von langsamem Keltern sich Essigsäure bildet, oder endlich, dafs der Most in ein mit Schwefel eingebranntes Fafs gefüllt wird. Bei dem Obstmoste kommt für eine unvollständige Gährung auch der Mangel an Nährstoffen für die Hefe in Betracht. Bei den zu den Versuchen verwendeten Früchten (Heidelbeeren, Johannisbeeren, Birnen) fehlte es an Stickstoff. Ein Zusatz von *Salmiak* zeigte sich vortheilhaft. Das Abhalten der Luft kann naturgemäfs kein absolutes sein. Als geeignetste Vorrichtung zum Abhalten der Luft wird eine Glasröhre empfohlen, welche am einen Ende spitzwinklig nach abwärts, am anderen Ende spitzwinklig nach aufwärts gebogen ist, in deren eines Knie etwa 40 Tropfen Glycerin gegossen werden. Die Flaschen und Fässer müssen möglichst voll, die Spunde feucht erhalten werden. Zum Verschliefsen der Poren der Korke und Spunde ist Paraffin ein vorzügliches Material.

L. Kramer[1]) untersuchte die Einwirkung von *Saccharomyces mycoderma* auf *Wein*. Gesunder weifser Wein wurde mit einer Reincultur des Pilzes geimpft und zehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Gesammtsäuregehalt fiel dabei im Durchschnitt von drei Versuchen von 0,735 Proc. auf 0,579 Proc. Sodann wurde Wein mit gewöhnlicher Saccharomyces mycoderma, worin nachweislich auch Mycoderma aceti enthalten war, geimpft. Am neunten Tage war der Gesammtsäuregehalt von 0,73 Proc. auf 0,60 Proc. gefallen, jedoch nach weiteren fünf Tagen auf 0,85 Proc. gestiegen. Es hat also Saccharomyces mycoderma durch Verbrennen der ursprünglichen Säure den Boden für die Essiggährung vorbereitet.

F. Ravizza[2]) berichtete über Versuche, die *Gährungstemperatur und das Lüften der Moste* betreffend, welche zu dem Ergebnifs führten, dafs die Gährung unter Lüften bei 25 bis 35° eine vollständige ist, nicht so vollständig bei 41° und noch geringer bei 12°. Das Lüften erhöht die Thätigkeit der Saccharo-

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 1028 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. **17**. 398 (Ausz.).

myceten, ist aber auf ihre Quantität ohne Einflufs. Durch die Einwirkung der Luft werden einige Substanzen im Wein theilweise oxydirt, wodurch derselbe weniger fähig wird, gewisse ihm schädliche Mikroorganismen, wie z. B. Saccharomyces mycoderma, zu nähren, was auch durch Behandeln des Weines mit Kohlensäure erreicht wird. Durch eine Temperatur von 41° wird die alkoholische Gährung nicht zum Stillstand gebracht, sondern nur verlangsamt. Hiernach ist also das Lüften der Moste mittelst Einblasens von abgekühlter Luft zur Erniedrigung der Gährungstemperatur nur anzurathen, um die Gefahr der Acetification zu vermeiden.

Derselbe[1]) berichtete ferner über *Weinsteingährung*. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dafs die auf der Hefe gehaltenen Weine einer Krankheit anheimfallen können, welche mit der Weinsteingährung grofse Aehnlichkeit hat. Die Veränderung, welche der Wein auf der Hefe hierbei erleidet, kann vor sich gehen, ohne von den cylindrischen, biegsamen, unvollständig beweglichen Fäden begleitet zu sein, welche nach Pasteur die einzige Ursache des Sauerwerdens des Weines sind. Die Veränderung ist nicht begleitet von der Entwickelung der Hefe in zahlreichen Bacteriencolonien, welche in die Flüssigkeitsmasse eindringen und ihre Zusammensetzung nicht verändern. Der reine und nicht auf einem Hefesubstrat ruhende Wein ist für die Entwickelung der Bacterien nicht günstig, die zu ihrer Vervielfältigung basische Medien beanspruchen. Wie die Hefe, auf welcher der Wein ruht, und der Wein selbst nicht von den Bacterien angegriffen werden, so bedarf es nicht der Mitwirkung des Schimmels und anderer Mikroorganismen, welche die Acidität nicht verändern. Die bacteriologische Gährung der Hefe kann als ein Phänomen betrachtet werden, welches aus sich selbst hervorgeht und nicht durch die vorhergehende Krankheit des Weines hervorgebracht zu werden braucht. Eine Temperatur von 25 bis 30° scheint für die Entwickelung der Hefebacterien am günstigsten zu sein, bei 25° verlangsamen sich die das Leben

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 503 (Ausz.).

der Bacterien begleitenden Erscheinungen und hören bei 10 bis 12° gänzlich auf.

Martinaud[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die *alkoholische Gährung der Milch*. Er fand, dafs die beiden Phänomene, die alkoholische Gährung des Zuckers und die Coagulirung der Milch sich unter gewissen Bedingungen mit allen Hefearten hervorrufen lassen. Wird eine mit 10 bis 80 Proc. Milch versetzte 10procentige Glukose- oder Maltoselösung mit *Hefe Duclaux* oder *Saccharomyces* cerevisiae, ellipsoideus, pastorianus und apiculatus versetzt, so wird die Milch in einem Zeitraume von 17 bis 160 Stunden coagulirt. Mit Ausnahme des Saccharomyces apiculatus tritt dieselbe Erscheinung auch bei Anwendung von Saccharose ein. Die Coagulation der Milch wird nicht durch die sauren Producte der Gährung hervorgerufen. Die Bedingungen, welche diese Coagulation begünstigen oder verzögern, wurden in mehreren Versuchsreihen festgestellt. Es wurde einmal reine Milch und dann Milch mit 20, 35, 60, 70, 80 und 90 Proc. Wasser mit Hefe Duclaux versetzt und es ergab sich, dafs die zwei Lösungen mit 80 resp. 90 Proc. Wasser, welche wenig Milch und ebenso wenig Lactose enthielten, nicht coagulirten; die Lösungen mit 70, 60 und 35 Proc. Wasser coagulirten nach 54, 56, 95 Stunden, also um so langsamer, je gröfser der Milchgehalt war; die Lösung mit 20 Proc. Wasser, und ebenso die reine Milch coagulirten nicht. Um alle diese Lösungen zur Coagulation zu bringen, mufste der Gehalt an vergährungsfähigem Zucker erhöht werden. Nach Zusatz von 10 Proc. Saccharose coagulirte reine Milch nach 155 Stunden, die mit 20 Proc. Wasser nach 140 Stunden, die mit 35 Proc. Wasser nach 135 Stunden, die mit 60 Proc. Wasser nach 108 Stunden, die mit 70 Proc. Wasser nach 90 Stunden, die mit 80 Proc. Wasser nach 84 Stunden, die mit 90 Proc. Wasser nach 55 Stunden. Hieraus ergiebt sich, dafs, wenn der vergährungsfähige Zucker in beträchtlicher Menge in der Milch vorhanden ist, die Coagulirung derselben um so schneller vor sich geht, je verdünnter die Milch ist. Bei Anwendung von Lactose

[1]) Compt. rend. 108, 1067.

an Stelle der Saccharose ergaben sich dieselben Differenzen in Betreff des Eintritts der Coagulirung. Saccharomyces cerevisiae ergab dieselben Resultate wie die Hefe Duclaux, nur wird die reine und 20 Proc. Wasser enthaltende Milch durch denselben nicht mehr coagulirt, wenn sie weniger als 3 Proc. Saccharose enthält. Die Beobachtung des Coagulationsvorganges ergab Folgendes: Läfst man reine, durch ein Chamberland-Filter filtrirte Milch vergähren, so trübt sich die Flüssigkeit, bevor eine beträchtliche Menge Alkohol gebildet ist, und ein feiner Niederschlag setzt sich aus der Flüssigkeit ab. Läfst man dieselbe Milch aber ohne zu filtriren vergähren, so bildet sich das Coagulum nicht auf einmal, sondern es entsteht ein Caseïnniederschlag, welcher bis zu Ende der Gährung zunimmt. Löst man das gefällte Caseïn in einer durch ein Chamberland-Filter filtrirten Lösung wieder auf, so zeigt es beim Vergähren wieder die gleichen Eigenschaften. Die Wirkung der Hefe auf das lösliche, suspendirte, gefällte und wieder aufgelöste Caseïn ist demnach stets die gleiche, was nicht Wunder nimmt, wenn man annimmt, dafs in der Milch nur eine einzige Albuminoïdsubstanz vorhanden ist.

F. O. Cohn[1]) untersuchte die *Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Essigsäure- und Milchsäuregährung*, um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen der Magensaft die Essigsäure- und Milchsäuregährung beeinträchtigt resp. aufhebt. Als Magensaft wurde das von Witte (Rostock) hergestellte Pepsinum germanicum verwendet, welches in den angewendeten Concentrationen die Methylviolettreaction nicht beeinträchtigte, also „freie“ Salzsäure nicht band. Dasselbe vertheilt sich leicht in Wasser, und verdaut bereits gut in einer Lösung von 1:1000 Wasser, aufserdem gewährt es den Vortheil, dafs man Pepsinlösungen verschiedener vergleichbarer Concentrationen anwenden kann. Sowohl bei der Essigsäure-, als auch bei der Milchsäuregährung wurde die Einwirkung von Pepsin, von Salzsäure, von Pepsin-Salzsäure und von Salzsäure bei Gegenwart von Pepton

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 75.

untersucht. Als Nährlösung wurde bei der Essigsäuregährung eine 0,1 pro Mille Chlorkalium, 0,1 pro Mille Chlorcalcium, 0,1 Proc. Chlormagnesium, 0,1 pro Mille Chlornatrium, 0,2 pro Mille Chlorammonium, 1,0 Proc. Essigsäure, 2,5 Proc. Alkohol enthaltende Salzlösung verwendet und zu den Versuchen über Milchsäuregährung diente eine Lösung, welche 0,1 Proc. Chlorammonium, 0,02 Proc. Calciumchlorid, 0,08 Proc. Magnesiumsulfat, Dikaliumphosphat in verschiedenen Mengen und 5 Proc. Milchzucker enthielt. Die Versuche führten zu folgenden Resultaten: Pepsin wirkt weder auf die Essigsäure-, noch auf die Milchsäuregährung hemmend ein, sondern beschleunigt in beiden Fällen die Gährung, was wohl darauf beruht, dafs offenbar Pepsin ein guter Stickstoffüberträger für die Gährungen ist. Bereits durch Spuren von Salzsäure wird die Essigsäuregährung verhindert, während Mycoderma aceti Essigsäure in grofsen Quantitäten verträgt. Die untere Grenze für die Quantität Salzsäure, welche die Essigsäuregährung verhindert, scheint bei 0,05 pro Mille Salzsäure zu liegen und unabhängig vom Gehalt an salzsauren Nährsalzen zu sein. Die Milchsäuregährung wird durch so viel Salzsäure unmöglich gemacht, als nöthig ist, um die in der Lösung enthaltenen, für die Entwickelung des Bacillus acidi lactici nothwendigen Phosphate in salzsaure Salze umzusetzen; durch mehr als 0,7 pro Mille Salzsäure wird indessen die Milchsäuregährung, auch wenn noch KH_2PO_4 vorhanden ist, verhindert, vermuthlich durch die frei gewordene Phosphorsäure. Pepsin-Salzsäure liefert dieselben Grenzwerthe für die zur Verhinderung der Gährungen nothwendige Salzsäurequantität, wie Salzsäure ohne Pepsinzusatz, die jeweils gebildete Säurequantität ist nur gröfser, als ohne Pepsinzusatz. Die an Pepton gebundene, durch Farbstoffreaction nicht mehr nachweisbare Salzsäure ist weder im Stande, die Essigsäure- noch die Milchsäuregährung zu verhindern. Sie ist also nicht nur unfähig, Eiweifs zu verdauen, sondern auch diese zweite ihr im Magen zukommende Wirkung auszuüben. Schliefslich wurden noch einige die Umsetzung von Phosphaten durch Salzsäure betreffende Versuche angestellt, welche zeigten, dafs entgegen der bisherigen Annahme

das saure Calciumphosphat sich mit Salzsäure umsetzt, und
Folge dessen die Essigsäuregährung bei Gegenwart von Ph
phaten dann verhindert wird, wenn so viel Salzsäure zugeg
ist, als hinreicht, um die zur Verhinderung der Gährung nöthi
Phosphorsäure frei zu machen. Die Grenze für Phosphorsäu
liegt zwischen 0,5 pro Mille und 0,7 pro Mille.

E. Kramer[1]) veröffentlichte Studien über die *schleim Gährung*, deren Resultate Er folgendermafsen zusammenfal
Unter schleimiger Gährung versteht man jenen Vorgang, l
welchem unter gewissen Umständen Flüssigkeiten, welche Zuck
(Saccharose, Glykose, Lactose u. s. w.), sowie auch Lösungen ande
weitiger Kohlenhydrate (Mannit, Stärke, Schleim), die die nöthi
Menge von Eiweifssubstanzen und Mineralstoffen (phosphorsaur
Kali oder Natron ist dabei unbedingt nothwendig) enthalten,
einen schleimigen Zustand übergehen. Nebst diesem Schlein
welcher ein Kohlenhydrat von der Formel $C_6H_{10}O_5$ ist, tritt ste
Mannit und Kohlensäure in gröfseren oder geringeren Meng
auf. Nur bei der schleimigen Milch kann dies noch nicht n
Bestimmtheit behauptet werden. Das zeitweise Auftreten v
Milchsäure, Buttersäure und freiem Wasserstoffgas u. s. w.
schleimigen Flüssigkeiten hat mit der schleimigen Gährung nich
zu thun. Dieselben sind auf andere parallel verlaufende Gährung
processe nicht reiner Culturen zurückzuführen. Die schleimi
Gährung wird durch Mikroorganismen hervorgerufen, welche de
Bacterien angehören. Gegenwärtig wird als Erreger der schle
migen Gährung der sogenannte *Mikrococcus viscosus* angesehe
Dies ist jedoch unrichtig; denn der Pasteur'sche Mikrococcu
viscosus, wie derselbe zur Zeit beschrieben wird, existirt übe
haupt nicht. Das Schleimigwerden kann je nach der Qualitä
der zuckerhaltigen Flüssigkeit von mehreren, mindestens abe
von drei specifischen, von einander gänzlich verschiedenen Mikro
organismen verursacht werden. Die auf Zuckerrübenscheibe
und auch im Zuckerrübensaft auftretenden und von Leuconosto
mesenterioïdes Prazmowsky, von Ascococcus Billrothii Cohn ode

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 358; Monatsh. Chem. 10, 467.

von Bacillus Pylomyxa Prazmowsky hervorgerufenen Gallertbildungen knorpeliger Consistenz können, da hierbei eine Schleimbildung nicht auftritt, nicht als Erscheinungen der schleimigen Gährung angesehen werden. Die kohlehydrathaltigen Flüssigkeiten können nach der Natur ihres Schleimigwerdens in drei Gruppen eingetheilt werden, und zwar gehören zur ersten Gruppe alle saccharosehaltigen Flüssigkeiten, so lange sie eine neutrale oder schwach alkalische Reaction besitzen. Dabei müssen sie stets Eiweifsstoffe und Salze in einer bestimmten Menge enthalten. Daher sind dies Lösungen von Saccharose mit Eiweifssubstanzen und Mineralstoffen, Abkochungen von Gerste, Reis, Weizen u. s. w., denen Saccharose zugesetzt worden ist, ferner der Saft der Möhren, Zuckerrüben, Zwiebeln u. s. w. Das in schleimige Gährung übergehende Kohlenhydrat ist hierbei die Saccharose. In diesen Lösungen wird der schleimige Zustand durch den *Bacillus viscosus sacchari Kramer* hervorgebracht. Zur zweiten Gruppe gehören saure, die nöthigen Eiweifs- und Mineralsubstanzen enthaltenden Glycoselösungen. Als Hauptrepräsentant dieser Gruppe ist der *Wein* anzusehen. Das Schleimig- oder Zähewerden dieser Flüssigkeiten wird durch den *Bacillus viscosus vini Kramer* hervorgerufen. Zur dritten Gruppe sind neutrale, schwach alkalische, oder sehr schwach saure, die nöthigen Eiweifs- und Mineralsubstanzen enthaltenden Lösungen des Milchzuckers zu rechnen. Als Hauptrepräsentant dieser Flüssigkeiten ist die *Milch* zu betrachten. Nach Schmidt-Mülheim[1]) gehören auch Mannitlösungen hierher. Dieses Schleimigwerden mufs ein ganz specifischer Mikroorganismus verursachen, denn keiner von den vorigen kann weder in Milchzucker- und Mannitlösungen, noch in der Milch die schleimige Gährung hervorrufen. Denselben hat Kramer nicht Gelegenheit gehabt zu studiren. Nach Schmidt-Mülheim soll es ein Coccus sein von 1 μ Durchmesser. Auch soll sich bei der schleimigen Milch nach Schmidt-Mülheim nur Schleim ohne Mannit und Kohlensäure bilden. Näheres ist über diesen Coccus noch nicht bekannt. Der *Bacillus viscosus sacchari Kramer*

[1]) JB. f. 1882, 1211.

bildet 1 μ dicke und 2,5 bis 4 μ lange, an den Ecken schwac abgerundete Stäbchen, die oft Ketten bis zu 50 Gliedern au weisen. Derselbe zeigt keine Eigenbewegung, sondern nur di sogenannte Brown'sche Molecularbewegung. Auf Möhrenscheibe entwickelt er sich zu einem hyalinen Schleim, auf Kartoffeln z einem schmutzig weifsen, zähen Beschlag. Auf Agar und Gelatin bei Zusatz von Saccharose bildet er auf Platten weifsliche, läng lich runde Colonien. Gelatine verflüssigt er. In Stichculture bildet er dem Stichkanale entlang flockige Ballen. Sein Tempe ratur-Optimum dürfte bei 22° liegen. Er vermehrt sich nur a neutralen, oder schwach alkalischen Nährböden, auf sauren al solut nicht. Der *Bacillus viscosus vini Kramer* bildet 0,6 b 0,8 μ dicke und 2 bis 6 μ lange Stäbchen und sehr oft bis z 14 μ lange Scheinfäden. Er scheint auch Arthrosporen zu en wickeln. Er gehört zu den anaëroben Bacterien, während de Bacillus viscosus sacchari facultativ aërob ist. Er kommt absolu nur auf sauren Nährböden vor. Auf festen Nährböden ihn z züchten, ist Kramer noch nicht gelungen, sondern nur in Wei oder saurer Glycoselösung. Der bei dieser Gährung gebildet Schleim ist nicht als ein Product der Gährung der Nährlösun sondern als ein solches der Assimilation des Gährungserrege anzusehen, und zwar dürfte der Schleim durch nichts ander als gequollene, resp. in Schleim umgewandelte äufsere Membran schichten repräsentirt sein. Mannit und Kohlensäure sind a Gährungsproducte resp. als Producte der inneren Athmung au zufassen. Der bei der schleimigen Gährung sich bildende Mann ist nicht als ein primäres, sondern als ein secundäres Produ der inneren Athmung der oben angeführten Bacterien anzusehe Als primäre Producte sind die Kohlensäure und der Wassersto zu betrachten, welcher letztere sich im statu nasçendi mit der vor handenen Glycose zu Mannit verbindet. Der *Schleim* ist nich etwa ein Gummi, sondern ein *Kohlenhydrat* von der Formel C_6H_{10}C und dürfte metamorphosirte Cellulose sein. Derselbe wird durc Alkohol aus den zähen Flüssigkeiten ausgefällt. Er stellt ein weifse, amorphe, fadenziehende Substanz vor, die sich in Wasse nicht löst, sondern nur quillt. Mit Jod wird er nicht gefärb

von Alkalien (Kali, Natron) jedoch unter Gelbfärbung gelöst und geht mit denselben chemische Verbindungen ein; diese Verbindungen werden von Alkohol als ein weifser, feinschuppiger Niederschlag gefällt. Derselbe wird von Barytwasser, wie auch von basisch essigsaurem Blei gefällt. Sein specifisches Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = + 195^0$.

M. Nencki[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die *Zersetzung des Eiweifses durch anaërobe Spaltpilze*, und im besonderen über die hierbei entstehenden aromatischen Spaltungsproducte. Derselbe hat gemeinschaftlich mit V. Bovet die Zersetzung des Serumeiweifses durch drei anaërobistische Bacillenarten, nämlich den Bacillus liquefaciens magnus, den Bacillus spinosus und die Rauschbrandbacillen studirt. Um die Spaltungsproducte der Eiweifsstoffe durch diese anaëroben Mikroben zu untersuchen, wurde in Kolben von vier bis zehn Liter Inhalt käufliches Serumeiweifs mit Wasser übergossen, sodann mit einem festen Wattepfropf verschlossen und in einem Dampfapparat vier mal jeden zweiten Tag $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang auf 100° erhitzt. Es ist dies eine discontinuirliche Sterilisation bei 100°, wodurch auch Spaltpilze, die höhere Temperaturen vertragen, abgetödtet werden mufsten. Der Kolbeninhalt wurde darauf mit den Reinculturen der oben genannten Mikroben geimpft und die Luft aus den Kolben durch Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure verdrängt. Die meisten Versuche wurden in einer Kohlensäureatmosphäre angestellt. Die Verarbeitung der vergährten Flüssigkeit geschah in folgender Weise: Nach Oeffnen des Kolbens wurde die Flüssigkeit zuerst bezüglich der Reinheit der ausgesäten Mikroben mikroskopisch untersucht und Uebertragungen auf Nähragar und Nährgelatine gemacht. Aufser beweglichen Bacillen waren in den vergährten Flüssigkeiten stets sporenhaltige und auch freie Sporen in Menge vorhanden. Der Kolbeninhalt wurde dann mit krystallisirter Oxalsäure (auf je 50 g trockenen Eiweifses 20 g der Säure) versetzt und destillirt. In das Destillat gehen über aufser den gasförmigen Producten noch die flüchtigen

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 397; Monatsh. Chem. 10, 506.

Fettsäuren bis zur Capronsäure inclusive. Dagegen finden si darin weder Phenol noch Indol oder Skatol. Auch enthalten d Destillate keine Alkohole der Fettreihe. Nachdem etwa $^1/_3$ d ursprünglichen Volums abdestillirt, wird der Destillationsrüc stand filtrirt und bis zum starken Syrup und beginnender Kr stallisation der Oxalsäure eingedampft. Aufser der Oxalsäu scheiden sich hier beim Erkalten noch die oxalsauren Alkali und etwas Leucin ab. Die syrupartige Masse wird mit Aeth extrahirt. Der in Aether unlösliche Rückstand enthält aufs den genannten Stoffen noch Peptone und basische Producte Oxalsäure gebunden. Aus dem ätherischen Auszug scheidet si nach Abdestilliren des Aethers und Zusatz von Wasser ei schwere, darin untersinkende, gelbliche Flüssigkeit ab, welc aufser geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren die drei folgend aromatischen Säuren enthält: 1. *Phenylpropionsäure*, 2. *p-Ox phenylpropionsäure* (*Hydro-p-cumarsäure*) und 3. *Skatolessigsäu* Es sind diese drei Säuren allein, welche aus dem vergährt Eiweifs in den Aether übergehen. Ihre Menge ist je nach d Dauer, sowie der angewendeten Pilzart verschieden. Die gröfs Menge der Skatolessigsäure wird nach drei- bis vierwöchentlich Gährung des Eiweifses mit Rauschbrandbacillen erhalten. E Anwendung des Bacillus liquefaciens magnus oder des Bacill spinosus war ihre Menge stets geringer. Die bisher weder sy thetisch noch als Spaltungsproduct des Eiweifses dargestell *Skatolessigsäure*, $C_9H_7(NH)CH_2COOH$, ist in kaltem Wass wenig löslich, viel leichter in heifsem, in Alkohol und Aeth ist sie sehr leicht löslich, ebenso in verdünnter Essigsäure. S schmilzt bei 134° und krystallisirt in Prismen oder unregelmäfs gezackten sechsseitigen Tafeln. Durch Behandeln ihrer Lösu in essigsäurehaltigem Wasser mit salpetrigsaurem Kali im Uebe schufs unter Kühlung in Eiswasser geht sie in *Nitrososkat essigsäure*, $C_9H_7N(NO)CH_2COOH$, über. Diese letztere Säu ist leicht zersetzbar, weshalb sie auch aus Alkohol, worin s leicht löslich ist, nicht umkrystallisirt werden kann. Auch Aether ist sie leicht löslich, weniger in Ligroïn. Von Alkali wird sie leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Salzsäu

gefällt. Allem Anscheine nach findet auch hierbei eine partielle Zersetzung statt. Sie schmilzt unter Gasentwickelung bei 135°. In Phenol gelöst, giebt sie nach Zusatz von Schwefelsäure und gelindem Erwärmen einen braunrothen Farbstoff, der sich in Alkalien mit schön blauer Farbe löst, ein Beweis, dafs der Körper wirklich eine Nitroso- und nicht eine Isonitrosoverbindung ist. Die Trennung der *Phenylpropionsäure* von den flüchtigen Fettsäuren und ihre Reindarstellung gelang mittelst ihres schön krystallisirenden, in verdünntem Alkohol schwer löslichen Zinksalzes. Die Phenylpropionsäure bildet den Hauptbestandtheil der in den Aetherextract übergehenden aromatischen Säuren. Auf gleiche Weise wurde aus den Culturen des Bacillus liquefaciens magnus und Bacillus spinosus die *p-Oxyphenylpropionsäure* in reinem Zustande dargestellt. Die Trennung der beiden Säuren gelang durch fractionirte Krystallisation der Zinksalze. Aufser den drei genannten Säuren konnte weder die Phenylessigsäure, noch die Benzoësäure und die respectiven hydroxylirten Säuren in dem Aetherextract aufgefunden werden. Auf Grund dieser Resultate Seiner Untersuchungen gelangt Nencki zu der Ansicht, dafs in dem *Eiweifs*molekül nicht zwei, sondern drei aromatische Gruppen, und zwar das *Tyrosin*, die *Phenylamidopropionsäure* und die *Skatolamidoëssigsäure* präformirt sind. Bei der anaërobiotischen Gährung des Eiweifses, wo die Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff ausgeschlossen ist, findet nur durch den nascirenden Wasserstoff die Umwandlung der drei im Eiweifsmolekül enthaltenen Amidosäuren in Ammoniak und die respectiven stickstofffreien Säuren statt. So erklärt es sich, dafs bei der Zersetzung des Eiweifses nur die drei oben genannten aromatischen Säuren gefunden und keins von ihren weiteren Oxydationsproducten erhalten wurde. Diese entstehen erst bei Luftzutritt, und wenn wir annehmen, dafs die drei Amidosäuren im Eiweifs präformirt sind, so läfst sich durch Oxydation und Spaltung der daraus hervorgegangenen aromatischen Säuren die ganze Reihe der bei der Eiweifsgährung und Verwesung aufgefundenen Producte auf die einfachste Weise erklären. So entstehen aus der Phenylamidopropionsäure Phenylpropionsäure, aus Phenylessigsäure

Benzoësäure: $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH + H_2 = C_6H_5CH_2CH_2COO$ $+ NH_3$; $C_6H_5CH_2CH_2COOH + O_3 = C_6H_5CH_2COOH + C($ $+ H_2O$; $C_6H_5CH_2COOH + O_3 = C_6H_5COOH + CO_2 + H_2$ und ausserdem Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COO$ $= C_6H_5CH_2CH_2NH_2 + CO_2$. Aus dem Tyrosin entstehen dera p-Oxyphenylpropionsäure, p-Oxyphenylessigsäure, p-Kresol, p-Ox benzoësäure und Phenol: $C_6H_4[-OH, -CH_2CH(NH_2)COO$ $+ H_2 = C_6H_4=[-OH, -CH_2CH_2COOH] + NH_3$; $C_6H_4=[-O$ $-CH_2CH_2COOH] + O_3 = C_6H_4=[-OH, -CH_2COOH] + C($ $+ H_2O$; $C_6H_4=[-OH, -CH_2COOH] = C_6H_4=[-OH, -CH$ $+ CO_2$; $C_6H_4=[-OH, -CH_3] + O_3 = C_6H_4(OH)COOH + C($ $+ H_2O$; $C_6H_4(OH)COOH = C_6H_5-OH + CO_2$. Aus der Skato amidoessigsäure endlich entstehen so: Skatolessigsäure, Skato carbonsäure, Skatol, Indol: $C_9H_7(NH)CH(NH_2)COOH +$ $= C_9H_7(NH)CH_2COOH + NH_3$; $C_9H_7(NH)CH_2COOH +$ $= C_9H_7(NH)COOH + CO_2 + H_2O$; $C_9H_7(NH)COOH = C_9H_9$ $+ CO_2$; $C_9H_9N + O_3 = C_8H_7N + CO_2 + H_2O$. Die Zersetzur der drei aromatischen Amidosäuren verläuft natürlich nicht su cessive nach dem hier aufgestellten Schema, sondern in viele Fällen dürften aus den Amidosäuren die Endproducte, wie z. Phenol oder Indol, sofort entstehen. Es hängt dies von der Ter peratur, dem Luftzutritt und vor Allem von den an der Zersetzur des Eiweifses betheiligten Spaltpilzen ab. In den Rauschbran geschwülsten sind nicht allein die *Rauschbrandbacillen* enthalte sondern noch andere Mikroben, und unter diesen ein sehr wir sames Ferment, der Mikrococcus acidi paralactici. Entnimm man nun die seröse Flüssigkeit direct aus der Geschwulst d Thieres und impft damit steriles Eiweifs, so kann es vorkomme dafs daraus in Kohlensäureatmosphäre und bei Bruttemperat in reichlichen Mengen Skatol gebildet wird, was bei Impfu mit reinen Rauschbrandbacillen nie der Fall ist. Es ist also e Spaltpilz vorhanden, der direct, sei es aus Eiweifs, sei es a der Amidoskatolessigsäure Skatol abspaltet. Die Amidoskatolessi säure ist bis jetzt als Spaltungsproduct des Eiweifses noch nic nachgewiesen worden, Nencki glaubt jedoch, sie als Mutte substanz der Skatolessigsäure im Eiweifsmolekül annehmen z

müssen. Vom Eiweifs unterscheidet sich Leim dadurch, dafs er bei seiner Zersetzung weder Tyrosin noch Skatol oder Indol, wohl aber Benzoësäure liefert. Nencki ist daher der Ansicht, dafs im Leim weder Tyrosin, noch Skatolamidoessigsäure, dagegen die Phenylamidopropionsäure präformirt ist. Was schliefslich die Frage anlangt, wie viel dem Gewichte nach Eiweifs in seinem Molekül aromatische Säuren enthält, so dürfte dieselbe dahin zu beantworten sein, dafs etwa der zehnte Theil des Eiweifses aus aromatischen Amidosäuren besteht.

M. Nencki und N. Sieber[1]) berichteten *über die bei der Eiweifsgährung auftretenden Gase.* Sie untersuchten zuerst die durch den Bacillus liquefaciens magnus aus Eiweifs entwickelten Gase, ferner später die Zersetzung von gekochtem Fleisch, statt des Serumeiweifses durch Emphysembacterien, und konnten im ersteren Falle nicht mit völliger Sicherheit, wohl aber im letzteren Falle ganz sicher das Auftreten von *Methylmercaptan* neben Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nachweisen. Zum Nachweise des Methylmercaptans wurden die bei der Destillation der vergährten Flüssigkeit mit Oxalsäure sich entwickelnden Gase durch dreiprocentige Cyanquecksilberlösung geleitet, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, auf dem Filter ausgewaschen und mit Salzsäure in der Hitze zersetzt. Das hierbei entweichende Gas wurde durch zehnprocentige Bleiacetatlösung geleitet; es entstand darin ein gelber krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus schönen, ganz homogenen Tafeln und Prismen bestand, ganz gleich im Aussehen dem aus reinem Methylmercaptan dargestellten Bleisalze. Die Krystalle gaben auch bei der Analyse für die Formel $(CH_3S)_2Pb$ genau stimmende Zahlen. Auf diesem Wege ist es dann ferner Denselben gelungen, bei allen von Ihnen untersuchten Gährungen des Eiweifses und des Leims durch die verschiedensten Mikroben Methylmercaptan in wechselnden Mengen zu erhalten. Ebenso ist es ziemlich sicher, dafs das Methylmercaptan ein constanter Bestandtheil der Dickdarmgase ist. Allem Anscheine nach werden die

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 98, 417; Monatsh. Chem. 10, 526.

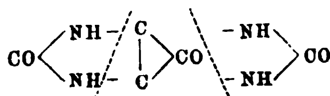
höheren Homologen des Methylsulfhydrats auch von Thieren ge bildet. So handelt es sich bei dem in Amerika, Ostindien un Afrika vorkommenden, dem Iltis nahe verwandten *Stinkthier*, welches durch die Analdrüsen, welche in den Mastdarm münden ein gelbes stinkendes Oel absondert, möglicherweise auch ur Methylmercaptan und dessen Homologe.

F. und L. Sestini[1]) veröffentlichten eine Untersuchung übe die *ammoniakalische Gährung* der *Harnsäure.* Sie ließen Harn säure bei einer Temperatur von 25° mittelst faulem Harn unte gleichzeitigem Luftdurchleiten vergähren, und ergab die mikro skopische Untersuchung des Gährungsproductes das Vorhanden sein des Bacillus ureae und des Bacillus fluorescens in demselben Die chemische Untersuchung des Gährungsproductes zeigte, daß wenn die Zersetzung der Harnsäure eine vollständige ist, dieselb nach der Gleichung $C_5H_4N_4O_3 + 8H_2O + 3O = 4NH_4HCO$ $+ CO_2$ bei der Gährung in Ammoniumcarbonat und Kohlen säure zerfällt. Ist die Zersetzung der Harnsäure aber eine un vollständige und wird die Gährung unterbrochen, wenn ungefäh die Hälfte des in der Säure enthaltenen Stickstoffs in Ammo niak umgewandelt ist, so zerfällt hierbei die letztere in ein Verbindung, welche sich bei 100° in Kohlensäure, Ammoniak un Wasser zersetzt, während die andere Hälfte derselben als Kohlen stoff-Stickstoffverbindung in der Gährflüssigkeit zurückbleibt. D nun Harnsäure leicht zu Alloxan und Harnstoff, Verbindungen welche beide halb soviel Stickstoff enthalten, wie die Harnsäur oxydirt werden kann, so wurde die Gährungsflüssigkeit auf da Vorhandensein dieser beiden Verbindungen untersucht. Alloxa konnte in ihr nicht nachgewiesen werden, wohl aber das Vor handensein von Harnstoff. Bei der unvollständigen Gährung de Harnsäure findet sich also der nicht in Ammoniumcarbonat um gewandelte Stickstoff in der Flüssigkeit als Harnstoff und nu als Harnstoff vor. Es ist aber wahrscheinlich, daß, wenn ma die Versuchsbedingungen ändert, indem man die verschiedene im faulen Harn enthaltenen Mikroorganismen jeden für sich zu

---

[1]) Staz. sperim. agrar. 17, 170.

Harnsäuregährung verwendet, man auch noch andere Harnsäurederivate erhält, vielleicht auch Alloxan, welches die Hälfte des in der Harnsäure vorhandenen Stickstoffs noch an die CO gruppe gebunden enthält. Sicher ist, dafs die aëroben Fermente energischer als Salpetersäure auf die Harnsäure einwirken, indem sie die Centralgruppe $\overset{C}{\underset{C}{|}}>O$ des Harnsäuremoleküls zerstören, wobei die beiden Seitengruppen $CO<^{NH}_{NH}$ übrig bleiben, welche sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Harnstoff verbinden. Von allen Formeln, welche die molekulare Zusammensetzung der *Harnsäure* darzustellen suchen, erscheint hiernach als die wahrscheinlichste diese:



Durch die Einwirkung der Fermente wird das Molekül in drei Theile gespalten, wie die punktirten Linien es angeben, und bei vollständiger Vergährung der Harnsäure werden diese Bruchstücke durchaus oxydirt, sowie in 5 Mol. Kohlensäure und 4 Mol. Ammoniak umgewandelt, während bei der unvollständigen Gährung die Theile im Zustand als Harnstoff verbleiben.

H. Jäger [1]) untersuchte die *Wirksamkeit* verschiedener *chemischer Desinfectionsmittel* bei kurzdauernder Einwirkung auf *Infectionsstoffe* im Hinblick auf die Desinfection von Thierställen und unter ausschliefslicher Berücksichtigung chemischer Desinfectionsmittel. Untersucht wurde die Wirkung des Kalkes (resp. Kalkanstriches), des Chlorkalkes, Theeres, der vierprocentigen Carbolsäure allein und nach Zusatz von 2 Proc. Salzsäure, der rohen Schwefelcarbolsäure, des Creolins [2]), der Natron- und Kalilauge, der Sodalösung, des Kieselfluornatriums, Kaliumpermanganats, des Eisenvitriols, Sublimats, Chlorwassers und Aseptols. Unter der ganzen Reihe von pathogenen Bacterien, welche bei den Versuchen in Anwendung kamen, fand sich keine einzige Art, welche nicht durch das eine oder andere Desinfectionsmittel

[1]) Chem. Centr. 1889b, 97 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2714.

abgetödtet werden konnte. Es ergab sich ferner, dafs eine strenge Reihenfolge der Desinfectionsmittel nach ihrer Wirksamkeit sich nicht aufstellen läfst, obwohl manche Bacteriengruppen unter sich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Desinfectionsmittel bis zu einem gewissen Grade übereinstimmen. Die Tuberkelbacillen hielten sich bei allen Versuchen auf der Höhe der Widerstandsfähigkeit sporenhaltiger Bacillen. Zu den für die Praxis gut verwerthbaren Mitteln, welche jedoch die Sporen der Tuberkel- und Milzbrandbacillen nicht sicher abzutödten vermochten, gehören der Kalk, Steinkohlen- und Holztheer, die verdünnte Chlorkalkmilch und bis zu gewissem Grade auch die fünfprocentige Sodalösung. Milzbrandsporen wurden nur von der Carbolsalzsäure und Chlorkalkmilch (1:3), Tuberkelbacillen besonders von Carbolsäure und den dem Theer verwandten Präparaten vernichtet. Als hauptsächlich für die Praxis geeignet wird neben der drei- bis fünfprocentigen reinen *Carbolsäure* die rohe *Schwefel-* oder *Salzsäurecarbolsäure* genannt.

Die Notiz von W. Thomson über die *antiseptischen Eigenschaften* von *Fluorverbindungen* [1]) ist auch an anderem Orte [2]) veröffentlicht worden.

Fr. Faktor [3]) untersuchte die *antiseptische* und *physiologische Wirkung* des *Ammoniumsilicofluorides*, indem Er eine Reihe von Impfversuchen auf Agar und Gelatine anstellte, wobei Er entweder diese oder aber die Impfflüssigkeit mit dem Silicofluorid versetzte. Die Infectionsversuche geschahen mit dem Darminhalt frischer Leichen, mit Bacillus anthracis, Bacillus cholerae asiaticae, Bacillus typhi, mit den Schimmelpilzen und Bacterien der Luft, sowie mit den Sporen und Bacillen des Milzbrandes. Das Salz erwies sich dabei als ein sehr gutes antiseptisches Mittel und begann seine antiseptische Wirkung bei Lösungen von 1:1000; die zweiprocentige Lösung tödtet die Milzbrandsporen in $^1/_4$ bis $^3/_4$ Stunde. Menschliche Organe (Herz, Lunge, Leber, Milz, Niere und Hirn) lassen sich in einer Lösung 1:500 lange unversehrt

---

[1]) JB. f. 1887, 2357. — [2]) Rep. Brit. Assoc. 1888, 667. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 612 (Ausz.).

erhalten. Was die physiologische Wirkung des Salzes anbetrifft, so zeigt dasselbe die Wirkung eines Spinalgiftes, für 1 kg Körpergewicht ist die letale Dosis 0,08 bis 0,11 g, in die Bauchhöhle injicirt, woraus sich für den Menschen 4 bis 6 g berechnen.

Gottbrecht[1]) untersuchte die *fäulnifswidrigen Eigenschaften* des *Ammoniaks* und wurden zu den Versuchen Lösungen von *kohlensaurem Ammonium* verwendet. Frische Organstücke hielten sich in Flüssigkeiten mit 2 Proc. Ammoniumcarbonat neun Tage, mit 5 Proc. 19 Tage und mit 10 Proc. 60 Tage lang. Concentrationen bis zu 5 Proc. des Salzes herab waren im Stande, auf bereits vorhandene üppige Fäulnifsculturen so einzuwirken, dafs sie die für ihre Existenz nothwendigen Bedingungen nicht mehr fanden. Concentrationen bis zu 2,5 Proc. gestatteten den Bacterien nur eine kümmerliche Existenz, bei 1,0 bis 0,25 Proc. Ammoniumcarbonat trat dagegen eine deutlich gesteigerte Fäulnifsentwickelung gegenüber den ohne Ammoniumcarbonat angesetzten Controlversuchen hervor. Zu den Versuchen diente ein aus Fibrin hergestellter Nährboden. Die ausgeübten Wirkungen waren nicht die Folge einer zu starken Alkalescenz. Muskelfleisch und Milz in einer Atmosphäre von Ammoniakgas aufbewahrt, zeigten sich nach sechs Monaten noch frisch. Dagegen gelang es nicht, gröfsere Massen bereits in Fäulnifs begriffenen Materials durch Lösungen von Ammoniumcarbonat antiseptisch zu beeinflussen, wahrscheinlich weil das Ammoniak viel zu langsam in die faulen Organe eindringt.

A. Viquerat[2]) stellte vergleichende Prüfungen an über den *antiseptischen Werth* von *Quecksilberjodid-* und *-chlorid-*, sowie von *Kieselfluornatriumlösungen.* Das Kieselfluornatrium zeigte beinahe gar keine antiseptische Kraft (in Lösungen von 1 und 5 : 1000), vielmehr scheint die Lösung für Schimmelpilze ein nicht ungünstiger Nährboden zu sein. Sublimat (1 : 1000) wirkte stärker als Quecksilberjodid (1 : 5000 und 1 : 1000). In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Menge der antiseptischen Lösung bestimmt, welche nöthig ist, um eine gegebene Quantität Culturbrühe zu sterilisiren,

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 845 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 46 (Ausz.).

wobei das Kieselfluornatrium gar nichts leistete, das Sublimat aber das Jodid an Kraft übertraf. In Bezug auf die toxische Wirkung stehen Sublimat und Quecksilberjodid fast gleich. Dosen von 0,01 g per Kilogramm Körpergewicht hypodermatisch beigebracht, führten den Tod herbei; in den Magen eingeführt, waren 0,05 g zur tödtlichen Wirkung erforderlich. Kieselfluornatrium (Salufer) wirkt tödtlich erst in der Dosis von 1,0 g per Kilogramm Thiergewicht.

G. Marpmann[1]) untersuchte die *antiseptischen Eigenschaften* des *Hydroxylamins* und zwar zunächst an *Milch*, wobei Er fand, dafs ein Zusatz von 1 : 1000 Thln. Hydroxylaminlösung noch deutlich antiseptische Kraft besitzt, während 1 : 10000 nur sehr geringe Wirkungen ausübt. Wird die Milch mit der Lösung 1 : 1000 versetzt, so hat dieselbe sich nach vier bis sechs Wochen langem Stehen weder in Consistenz, noch äufserem Aussehen verändert. Wird eine solche Milch gekocht, so wird das noch vorhandene Hydroxylamin zerstört und ihre giftigen Eigenschaften gehen verloren. Man kann bekanntlich aus der entwickelten Kohlensäure auf die Lebenskraft der Hefe und daher nach Zusatz eines Desinfectionsmittels auf den Werth des letzteren schliefsen. Während 100 ccm einer mit einer Cultur von Pneumoniecoccen versetzten Nährlösung nach 48 Stunden 4,5 ccm Gas entwickelten, welches durch Verpuffen mit 2,25 ccm Sauerstoff fast vollständig verschwand, war durch Zusatz von 0,5 g Hydroxylamin zu der Lösung nach 48 Stunden keine Gasentwickelung zu bemerken. Demnach wirkt 1 g Hydroxylamin in 200 Thln. Flüssigkeit zerstörend auf Pneumoniecoccen. Ein Zusatz von 1 : 200000 (Hydroxylaminnährlösung) bewirkt eine Verzögerung in der Hefeentwickelung. Beim *Harn* konnte festgestellt werden, dafs eine Verdünnung von 1 : 5000 die Gährungen auch dann verhindert, wenn die Flüssigkeiten sowohl reich an organischer Substanz überhaupt, als auch an Keimen sind. Hydroxylamin ist also eins der stärksten Pilzgifte.

Buchner und Segall[2]) untersuchten die *antiseptischen Wirkungen* des *Chloroforms*, *Formaldehyds* und *Creolins*[3]) in *gas-*

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 690 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 460 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1888, 2714.

förmigem Zustande. Zu diesen Versuchen über die Fernwirkung der genannten Verbindungen wurde Nährgelatine in den Reagensröhren flüssig gemacht, mit den Bacterien inficirt und alsdann ein kleines Röhrchen mit Chloroform, Formaldehyd resp. Creolin in den leeren Raum des Reagensröhrchens hineingehängt, so dafs seine offene Mündung circa 6 cm oberhalb der Gelatineoberfläche sich befand. In einer zweiten Versuchsreihe wurde Glycerin-Agar als Nährboden benutzt, welcher dann nur auf der Oberfläche mit den Mikroorganismen besät wurde. Sehr stark wirkten die Dämpfe von Chloroform, indem bei sämmtlichen Gelatineculturen in den oberen Schichten (8 bis 15 mm tief) jedes Wachsthum der Eitercoccen von Prodigiosus, Milzbrand, Cholera, Käsespirillen, Proteus, Pneumoniebacillen Friedländer u. a. ausblieb. Auf der Oberfläche von Agar fand ebenfalls keine Entwickelung statt. Geringer, aber noch kräftig genug, wirkten die Dämpfe einer zehnprocentigen Formaldehydlösung. Das Creolin zeigte nur bei einzelnen Bacterienarten (Staphylococcus aureus, Cholera, Proteus) antiseptische Wirksamkeit bis zu 2, resp. 8 und 4 mm Tiefe.

E. Salkowski[1]) untersuchte die *antiseptische Wirkung* des *Chloroformwassers* in Bezug auf die Desinfection des Darmkanals. Zur Beurtheilung der stattgehabten Desinfection resp. Verminderung der Fäulnifsvorgänge im *Darme* diente einerseits die Zählung der mit den Fäces entleerten Keime, andererseits die quantitative Bestimmung der im Harn enthaltenen Aetherschwefelsäuren. Es machte sich eine Steigerung des Eiweifszerfalles nach der Chloroformgabe bemerkbar, woraus sich ergiebt, dafs die Narkose an sich nichts mit der Erhöhung des Eiweifszerfalles zu thun hat, dieser vielmehr eine dem Chloroform specifisch zukommende Wirkung ist, welche auch dann eintritt, wenn seine Quantität zu gering ist, um Narkose zu erzeugen. Sowohl der chemische als auch der bacteriologische Befund stimmten darin überein, dafs eine Desinfection des Darmkanals nicht erreicht war. Unter dem Einflusse des Chloroformwassers ist eine geringe Abnahme der Aetherschwefelsäuren ersichtlich, ebenso eine solche

[1]) Chem. Centr. 1889a, 613 (Ausz.).

der Indikanausscheidung, was auf eine Abnahme der Fäulnifsvorgänge im Darm hinweist. Wird der Umfang der Fäulnifs nach der Anzahl der Bacterien beurtheilt, so folgt daraus eine beträchtliche Abnahme der Bacterienkeime in der Chloroform-Periode, was mit dem Resultate der chemischen Untersuchung wenig harmonirt.

Behring[1]) berichtete über den *antiseptischen Werth* des *Creolins*[2]). Zur Orientirung über den antiseptischen Werth eines Mittels ist die Prüfung seiner entwickelungshemmenden und bacterientödtenden Fähigkeit in einem eiweifshaltigen Nährsubstrate zu fordern. In *eiweifs*haltigen Flüssigkeiten hat das Creolin sehr viel geringere antiseptische Wirkung als in eiweifsfreien, es leistet in ersteren drei- bis viermal weniger als die Carbolsäure. Zur Desinfection von inficirten Wunden und Eiter erweist sich zweiprocentige Creolinemulsion ganz ungenügend. Creolin ruft, bei Mäusen und Meerschweinchen subcutan injicirt, charakteristische Giftwirkung hervor; die tödtliche Dosis ist viermal gröfser, als bei der Carbolsäure. Auf den antiseptischen Werth im Blutserum und Blut bezogen, ist die relative Giftigkeit des Creolins, der Carbolsäure und des Sublimates bei kleineren Thieren ungefähr gleich grofs. Für gröfsere Thiere ist es schwer, in kürzerer Zeit die tödtliche Creolindosis subcutan beizubringen. Das Creolin wird schnell wieder ausgeschieden und darf bei vorübergehendem Gebrauche für gröfsere Thiere als ungiftig angesehen werden. Bei fortgesetztem Gebrauche ist aber auch für diese, sowie für Menschen, die Gefahr der Erkrankung nicht auszuschliessen, und empfiehlt es sich, bei längerer Anwendung dieses Mittels regelmäfsige Harnuntersuchungen vorzunehmen.

R. Otto und H. Beckurts[3]) berichteten über die Zusammensetzung des Jeyes'schen *Creolins*[2]). Sie untersuchten das Präparat, indem sie 500 g desselben mit dem doppelten Volum Wasser mischten und die entstandene Emulsion am Rückflufskühler kochten. Hierbei schieden sich schwarze Oele ab, welche von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurden. Die wässerige Lösung

[1]) Chem. Centr. 1889a, 614 (Ausz.) — [2]) JB. f. 1888, 2714. — [3]) Chem. Centr. 1889ä, 645 (Ausz.).

sonderte auf Zusatz von concentrirter Salzsäure eine weiche, knetbare, nach dem Erkalten aber harte Masse ab, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Eisessig reine *Abietinsäure*, $C_{44}H_{64}O_5$ gewonnen wurde. Die ganze, durch Salzsäure ausgeschiedene Masse wurde ferner als Abietinsäure angesprochen. Aus der sauren Flüssigkeit liefsen sich nach dem Abscheiden der Abietinsäure durch Aether Phenole extrahiren, die Flüssigkeit konnte dann eingedampft und der Rückstand nach Umwandlung in Sulfat zur Bestimmung des Natrons verascht werden. Die in Wasser unlösliche ölige Schicht wurde in Aether gelöst und zuerst mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die hierbei in die Natronlauge übergehenden Phenole wurden mit Schwefelsäure gefällt und mit den aus dem Filtrat von der Abietinsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnenen Phenolen vereinigt. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge liefsen sich der ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser die Pyridinbasen entziehen, die ätherische Lösung danach mit Chlorcalcium entwässern, der Aether verdunsten und so die Mengen der Kohlenwasserstoffe erhalten. Die Pyridinbasen wurden aus der salzsauren Lösung mit Natronlauge abgeschieden. Es enthielten auf diese Weise 100 Thle. des Jeyes'schen Creolins: 59,6 Proc. Kohlenwasserstoffe, 10,4 Proc. Phenole, 0,8 Proc. Pyridinbasen, 23,0 Proc. Abietinsäure, 2,8 Proc. Natron und 3,4 Proc. Wasser. Dafs von dem aus der wäfserigen Lösung des Creolins durch Salzsäure abgeschiedenen Producte reine Abietinsäure dargestellt werden konnte, ist noch kein Beweis dafür, dafs die ganze Masse aus reiner Abietinsäure bestand; es ist im Gegentheil sehr wahrscheinlich, dafs derselben der unlösliche Theil der Phenole beigemengt war, die als Natriumphenolate in die wäfserige Lösung übergegangen waren. Durch Aether wurde eben nur aus dem Filtrat der Abietinsäure der gelöste Theil der Phenole ausgezogen. Daraus erklärt sich, dafs während bei den von anderen Seiten nach verschiedenen Methoden angestellten Untersuchungen durchschnittlich 25 bis 30 Proc. Phenole und 2 bis 3 Proc. Abietinsäure gefunden wurden, in der vorliegenden Untersuchung sich 10 Proc. Phenole und 23 Proc. Abietinsäure ergaben.

A. Henle[1]) untersuchte das *Creolin*[2]) auf seine *wirksam* *Bestandtheile*. Es wurde eine vergleichende Prüfung des Pearso schen und Artmann'schen Creolins auf ihre desinficirenden Eige schaften, auf die desinficirenden Bestandtheile und auf die Gi wirkung beider angestellt. Nach von Faust ausgeführten An lysen wurde in dem englischen Creolin der Gehalt an Phenol wesentlich niedriger, der an Pyridinbasen etwas höher gefund als von anderen Forschern; er dürfte nicht mehr als 10 Pr des gesammten Creolins betragen haben. Bei dem Artman schen Creolin scheint, aus dem Verhalten der Emulsion m Wasser und aus der neutralen Reaction zu schliefsen, nicht ei Seife, sondern ein gummiähnlicher Stoff als Emulgens verwend zu sein. Absolut frei von Phenolen ist das Artmann'sche Cre lin nicht, Pyridine sind hier ebenfalls vorhanden, und an Napht lin ist es reicher als das englische Fabrikat. Aber auch d Zusammensetzung der indifferenten Kohlenwasserstoffe in d beiden Präparaten ist nicht die gleiche. Eine mikroskopisc Untersuchung der Emulsionen ergab, dafs beim englischen Fab kat die Vertheilung mittelst der Seife eine viel feinere ist, a die durch Gummi arabicum und ähnliche Stoffe bewirkte Emu sion. Zunächst wurde festzustellen versucht, ob im Creolin e einzelner Stoff oder alle vorhandenen Stoffe gemeinsam wirk und eine gegenseitige Unterstützung mehrerer Desinficienten Stande kommt. Bei Carbolsäure und Sublimat (0,5 resp. 0,0 in 100 ccm) zeigte sich die Möglichkeit einer Desinfection dur Vereinigung zweier Mittel, weiter ergaben Phenol- und Kreso gemische (0,2 + 0,2 in 100 ccm) und Carbolsäure und Sublima gemische (1,0 + 0,1), dafs man sehr wohl solche Mischungen he stellen könne, in denen jeder einzelne Bestandtheil zur Entfaltu seiner ganzen Kraft gelangt, so dafs es zu einem vollen Zusamme wirken der Componenten kommt. Während das englische Präpar sich nun als wirksames Desinficiens erwies, war die desinficiren Kraft des Artmann'schen Creolins eine höchst geringe, so da man letzteres gar nicht zu den desinficirenden Mitteln zähle

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 102 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2714.

darf. Die Versuche zur Ermittelung der desinficirend wirkenden Stoffe im Creolin ergaben der Hauptsache nach, dafs Phenole, indifferente Kohlenwasserstoffe und die Harzseife die Bestandtheile sind, welche dem Creolin seine antiseptischen Eigenschaften verleihen. Das Fortlassen eines dieser Körper genügt, um die Desinfectionskraft wesentlich zu schwächen. Je feiner die Emulsion ist, desto stärker erwies sich auch die Desinfectionskraft. Schliefslich wurde noch die Desinfectionskraft creolinartiger Gemische studirt und ermittelt, dafs das Creolin stärker wirkt, als die zu dessen Nachahmung benutzten Phenole, dafs schon der Seifenzusatz genügt, die Desinfectionskraft des Kresols und anderer Phenole zu erhöhen, und dafs die Wirksamkeit des Creolins mit dem Procentgehalt an Kresol fortdauernd steigt bis zu dem Punkt, wo 90 Proc. des emulgirten Oels, also 60 Proc. des gesammten Creolins aus Kresol bestehen. Die Pyridine kommen für die Wirksamkeit des Creolins nicht in Betracht, niemals aber können die Seife, noch das Creolinöl und die Phenole entbehrt werden, ohne dafs damit die Wirksamkeit des Creolins erheblich abnimmt. Sämmtliche Stoffe des englischen Creolins lassen sich durch andere Stoffe, die diesem Creolin nicht entstammen, ersetzen, so dafs man jederzeit im Stande ist, ein emulgirendes Gemenge von Phenolen und indifferenten Kohlenwasserstoffen herzustellen; am besten ist eine Nachahmung mit 60 Proc. Phenolgehalt.

Hünermann[1]) untersuchte das *Creolin* in Bezug auf seine *Wirkung zur Tödtung pathogener Mikroorganismen* und fand, dafs das Pearson'sche Creolin nicht den geringsten Anspruch darauf machen darf, als ein wirksames und brauchbares Desinfectionsmittel bezeichnet zu werden. Es war sporenlosem Milzbrand und den Eitermikrococcen gegenüber nicht ganz so wirksam, wie Carbolsäure.

C. Fränkel[2]) berichtete über die *desinficirenden Eigenschaften der Kresole.* Fünf-, vier-, zwei- und einprocentige Lösungen der Laplace'schen Schwefelcarbolsäure wirkten auf

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 46 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 459 (Ausz.).

Milzbrandsporen erheblich besser ein, wenn die Mischung de Schwefelsäure mit der Carbolsäure in der Kälte bereitet wurd In der vierprocentigen, kalt bereiteten Lösung hielten sich d Sporen einen Tag, in der heifs bereiteten neun Tage, in der zwe procentigen kalten 14, in der heifsen 22 Tage lebensfähig. E wird hier darauf aufmerkam gemacht, dafs bei vergleichende Desinfectionsversuchen stets nur richtige Werthe für die Beu theilung der Desinfectionskraft eines Mittels erzielt werden könne wenn die Milzbrandsporen von gleicher Herkunft sind; es wir sich daher empfehlen, bei Mittheilungen von Desinfectionsver suchen die dabei benutzten Milzbrandsporen nach dem Grad ihrer Resistenz näher zu charakterisiren, und einer solchen ver gleichenden Bestimmung die Wirkung einer in ihrer Zusammen setzung unveränderlichen, fünfprocentigen Lösung von reinen krystallisirten Phenol zu Grunde zu legen. Milzbrandsporen, di in derselben nicht länger als höchstens zehn Tage zu bestehe vermögen, könnte man als „schwachwiderständig", solche von 1 bis 20 Tagen als „mittelwiderständig", und solche von mehr al 40 Tagen als „äufserst widerständig" bezeichnen. Die bei de Versuchen hier benutzten Präparate gehörten der letzten Klass an. Die reine Schwefelsäure (in fünf-, vier-, zwei- und einprocen tiger Lösung) besitzt keine besondere desinficirende Wirkung, un es war daher zu ermitteln, ob nicht vielleicht die *Phenolsulfo säuren* die Wirkung hervorgebracht hatten. Reine sulfurirt Carbolsäure besass ebenfalls starke Desinfectionskraft, die abe nicht so bedeutend war, als diejenige der rohen Materialien Dies erklärte sich nur dadurch, dafs die in der rohen Carbol säure vorhandenen Körper eine sehr hohe Desinfectionskraft be sitzen, deren Eigenschaften aber erst dann zu Tage treten, wen die in Wasser fast unlösliche Carbolsäure durch Schwefelsäur aufgeschlossen ist. Die höher siedenden Fractionen der rohe Carbolsäure mit concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung i gleichem Gewichtsverhältnifs zusammengebracht und dadurc völlig löslich gemacht, zeigten sich in fünfprocentiger Lösun weniger wirksam, als die bei niedrigerer (185 bis 205°) Tempe ratur siedenden in gleicher Weise behandelten Antheile. Letzter

sind noch wirksamer, als das reine Phenol, und stehen der Laplace'schen Mischung nicht nach. Da zwischen diesen Temperaturen die Kresole sieden, wurden diese in den Bereich der Untersuchung hineingezogen, und es zeigte sich, dafs schon die Mischungen mit Wasser (100:5) nicht unerhebliche Desinfectionskraft besassen. Nach dem Mischen mit der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure wurden die Kresole löslich. Die vierprocentige Lösung des m-Kresols vernichtete schon nach acht Stunden Milzbrandsporen, ihr folgte dann die p-Verbindung, die in zehn Stunden dasselbe Resultat ergab, und schliefslich die o-Verbindung. Bei den zweiprocentigen Lösungen ist dieselbe Reihenfolge vorhanden, während die einprocentigen Lösungen noch nach sechs Tagen ohne Wirkung blieben. Diese Wirkungen sind nicht durch die Kresolsulfosäuren bedingt, welche zwar auch hervorragende desinficirende Eigenschaften besitzen, und im Hinblick auf ihre Geruchlosigkeit, geringe Aetzwirkung etc. für gewisse Zwecke in Betracht gezogen werden können, sondern kommen nur einer Mischung von Schwefelsäure mit den Kresolen zu. Die *Kresolsulfosäuren* ergaben Entwickelungshemmung bei Concentrationen von 1 : 300 bis 1:250. Auch für diese letzteren liefs sich nachweisen, dafs die Giftigkeit zur entwickelungshemmenden Kraft in einem Abhängigkeitsverhältnifs steht. Ein Thier von 600 g Körpergewicht starb bei subcutaner Injection von 3 ccm einer zehnprocentigen Lösung von Kresolsulfosäure.

Cadéac und A. Meunier[1]) stellten Versuche über die *antiseptische Wirkung* der *ätherischen Oele* an. Die Bacterienculturen wurden an Platindrähten in das ätherische Oel getaucht, darin beliebig lange Zeit belassen und von Neuem auf Gelose (Agar) überimpft. Dort verdampft das noch anhaftende ätherische Oel und die Mikroorganismen entwickeln sich, sobald jenes nicht eingewirkt hat. Den Typhusbacillus tödtete eine einprocentige Sublimatlösung in zehn Minuten und Jodoformäther in 36 Stunden. In weniger als 24 Stunden tödteten die Typhusbacillen: Zimmt-

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1030 (Ausz.).

canellöl von Ceylon, Nelkenöl, Eugenöl, Thymian-, Serpyllum-, Verbena ind.-, Patschouli-, Zittwer-, Wermut-, Sandel- und Cedratöl. Nach 24 bis 48 Stunden zeigten sich wirksam: Kümmel-, Mutterkümmel-, Wachholder-, Matico-, Galbanum-, Melissen-, Baldrian-, Citronen-, Angelika-, Sellerie-, Wasserfenchel-, Sabina-, Copaiva-, Pfeffer-, Terpentin-, Opoponax-, Rosen-, Kamillen- und Alantöl. Andere Oele wirken erst nach zwei bis zehn Tagen. Auf Rotzbacillen wirkt Sublimat in 15 Minuten ein, zwischen 15 Minuten bis 24 Stunden: Ceyloncanell-, Nelken-, Thymian-, Serpyllum-, Verbena ind.-, Patschouli-, Geranium- und Origanamöl. Andere Oele äufserten erst nach 24 bis 48 und wieder eine andere Reihe derselben erst nach 2 bis 15 Tagen eine Wirkung. Bei der Ungiftigkeit aller dieser Körper erscheint ihre Anwendbarkeit bei der Behandlung infectiöser Krankheiten nicht ausgeschlossen.

F. Nifsen[2]) untersuchte die *bacterienvernichtende Eigenschaft des Blutes.* Die keimtödtende Fähigkeit des Blutes wurde mit einem als Coccus aquatilis bezeichneten Mikrococcus, dem Typhus-, Cholera- und Milzbrandbacillus dargethan und aus dem Verhalten der Bacterien dem Blute gegenüber geschlossen, dafs Nahrungsmangel nicht die Ursache für das im Blut eintretende Absterben mancher Bacterien sei. Es giebt einen maximalen Zusatz von Bacterien, über den hinaus die Abtödtung eine unvollkommene wird; je weiter diese Grenze überschritten wird, desto gröfser ist die Zahl der übrigbleibenden Keime und desto mächtiger ihre Vermehrung in dem nun erschöpften Blute. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim cirkulirenden Blute. Schliefslich wurde noch die Wirkung des Blutes bei Ausschliessung der Gerinnung geprüft, wobei es sich zeigte, dafs durch den Zusatz des die Gerinnung aufhebenden Magnesiumsulfats sowohl das aus der Ader entströmende, als auch ganz besonders das defibrinirte Blut seine bacterienvernichtende Fähigkeit verlor. Die Bacterienvernichtung wird man unter Zugrundelegung des Gerinnungsvorganges als eine spaltende Eigenschaft des Plasma's

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 462 (Ausz.).

aufzufassen haben. Peptonplasma vernichtet Leukocyten, Peptonblutbacterien, während Magnesiumsulfat-Plasma und Magnesiumsulfat-Blut Leukocyten resp. Bacterien nicht vernichtet. Die Analogien, welche zwischen Leukocyten, Bacterien und Plasma bestehen, erhalten noch einen ferneren Zuwachs durch die Gerinnungsbeschleunigung, die beide im Plasma bewirken, und diese ist offenbar eine verschiedene, je nach der Art des Bacteriums und des Plasma's.

Buchner[1]) untersuchte die *bacterientödtende Wirkung des zellenfreien Blutserums.* Thierblut im defibrinirten Zustande zeigt bacterientödtende Eigenschaften. Kaninchen- und Hundeblut zeigen diese Eigenschaften in ziemlich gleichem Grade. Sehr verschieden dagegen ist die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Bacterienarten. Während dieselbe am geringsten ist bei Typhusbacillus, Cholerabacillus, Bacillus colicommune und Bacillus fötidus, erwiesen sich Bacillus pyocyaneus und ein typhusähnlicher Darmbewohner als schwieriger zu vernichten. Milzbrand und Schweinerothlauf nehmen eine mittlere Stellung ein. Die bacterientödtende Fähigkeit des Blutes blieb bei Abkühlung desselben und bei längerer Aufbewahrung erhalten, wurde jedoch durch Erwärmung bis auf 55° vernichtet. Im Weiteren wurden die einzelnen Bestandtheile des zellenfreien Blutserums auf die bacterientödtenden Eigenschaften geprüft. Es zeigte sich, dafs bei solchen Versuchen ein Widerstreit zwischen den ernährenden und den tödtenden Eigenschaften des Mediums stattfindet. So konnte bei dem zellenfreien Serum des Kaninchen- und Hundeblutes die sonst stets nachweisliche keimtödtende Wirkung durch Peptonzusatz völlig zum Verschwinden gebracht werden. Auch für die Thatsache, dafs gefrorenes und wieder aufgethautes Gesammtblut seine bacterientödtende Wirkung einbüfst, dürften die durch Vernichtung der rothen Blutkörperchen hergestellten besser nährenden Eigenschaften herbeigezogen werden. Zellenfreies Serum verliert durch Gefrieren seine Wirkung nicht. Welchem Bestandtheile des Blutes die bacterientödtenden Eigenschaften

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 601 (Ausz.).

zugeschrieben werden müssen, ist noch nicht klar. Durch Neu tralisirung des Serums bis zur spurenweise sauren Reaction wurde sie nicht vernichtet, ebensowenig durch Verdünnung mit dem vierfachen Gewicht Wasser. Wenn nach wiederholtem Gefrieren und Aufthauen eine Schichtung des Serums eintritt, so erschein die Wirkung vorwiegend an die untersten Schichten gebunden vielleicht als eine Eigenschaft der dort sich lagernden Eiweifs stoffe des Serums. Jedenfalls bleibt die Wirkung als eine Func tion des lebenden Blutserums aufzufassen. An Rinder- un Pferdeblutserum konnten ähnliche Eigenschaften nicht nach gewiesen werden.

b) Fermente.

A. Lübbert[1]) beschreibt in einem längeren Aufsatze de heutigen Standpunkt der *Bacteriologie* und weist zu Anfan darauf hin, dafs den *Mikroorganismen* die Aufgabe zufällt, di ungeheure Masse abgestorbener organischer Substanz pflanzliche und thierischen Ursprungs zu zersetzen und zu oxydiren, um jen einfachen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen zu liefern deren die lebenden chlorophyllhaltigen Pflanzen bedürfen. Nach dem Er im Weiteren den mikroskopischen Nachweis und di Färbungstechnik besprochen, behandelt Er die Lebensbedingungen der Spaltpilze [Verhalten gegen Sauerstoff, (Aërobe und Anaërobe und gegen Temperatur, Abschwächung der Virulenz einiger Arten durch hohe Temperatur, Einflufs des Druckes und der Feuchtig keit auf das Wachsthum] und die Methode ihrer Keimcultu [Stich- und Strichculturen auf den verschiedenen festen Nähr böden (Pepton-, Fleischwasser-Gelatine, Agar, Blutserum), Ver wendung der Thermostaten und Trennung der einzelnen Keim aus Keimgemischen]. Hierauf giebt Er folgenden Schlüssel fü die Bestimmung der verschiedenen Mikrococcenarten:

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 44 und 260 (Ausz.).

Die Nährgelatine (fünfprocentig) wird bei der Cultur nicht verflüssigt.	Colonien weifs	Colonien klein, nicht confluirend, langsam wachsend		Streptococcus pyogenes, Streptococcus erysipelatus, Streptococcus pyogenes malignus, Streptococcus septicus.
		Colonien confluirend, üppig wachsend	Coccen regellos gelagert	Mikrococcus caudicans, Mikrococcus ureae, Mikrococcus cereus albus.
			Diplococcen, den Gonorrhoecoccen ähnlich	Diplococcus lacteus faviformis, Diplococcus albicans albus, Diplococcus albicans tardissimus.
			Coccen zu vieren Sarcineähnlich gelagert	Mikrococcus tetragenus.
	Colonien gelb	Colonien bilden erhabene Tröpfchen		Mikrococcus cereus flavus, Mikrococcus flavus tardigradus, Diplococcus citreus conglomeratus, Sarcina lutea.
		Colonien bilden flache Auflagerungen		Mikrococcus versicolor.
	Colonien roth	Zinnoberroth		Mikrococcus cinnabareus,
		Rosafarben		Mikrococcus roseus.
Die Nährgelatine wird verflüssigt.	Colonien weifs			Staphylococcus pyogenes albus, Mikrococcus ureae liquefaciens.
	Colonien gelb	Langsam verflüssigend, die Gelatine wird breiartig		Mikrococcus flavus desidens.
		Die Gelatine wird vollkommen flüssig	Die Colonie bleibt auf das Centrum des Verflüssigungsbezirks beschränkt	Staphylococcus pyogenes aureus, Staphylococcus pyogenes citreus, Diplococcus subflavus (grofse Diplococcen).
			Es bilden sich secundäre Ringe von Colonien in der Peripherie des Verflüssigungsbezirks	Mikrococcus coronatus (scharf conturirter Ring), Mikrococcus radiatus (strahlenförmiges Wachsthum), Mikrococcus flavus liquefaciens (unregelmäfsig begrenzter Ring).
Kein Wachsthum auf Nährgelatine bei 22°				Mikrococcus Gonorrhoeae.

Im Ferneren werden die Lebensbedingungen und Lebensäufse rungen einer Reincultur beschrieben und die Thatsache hervor gehoben, dafs, obwohl durch Veränderungen der Ernährungs bedingungen auch ein abweichendes biologisches Verhalten erziel werden kann und dann die Stoffwechselproducte der Bacterie in weiten Grenzen schwanken, doch bei gleichen Nährböden vo einer bestimmten Bacterienart stets die gleichen Umsetzungs producte geliefert werden, und dafs jede Art sich dadurch be sonders charakterisirt, dafs sie ein gegebenes Nährsubstrat constan in eigenthümlicher Weise zerlegt. Zum Schlufs werden di Ptomaïne und die pathogenen Bacterien besprochen. Die wich tigsten für den Menschen als pathogen bekannten Mikroorganisme sind folgende: I. *Mikrococcen*: Staphylococcus pyogenes aureus pyogenes, Streptococcus erysipelatus und Mikrococcus Gonor rhoeae; II. *Bacillen*: Bacillus Anthracis, Oedematis maligni, Typh abdom., Pneumoniae, Tuberculos., Mallei, Cholerae asiat. Hierbe wird auch der Nachweis der Bacillen in den Organen und be sonders der Tuberkelbacillen im Sputum eingehend beschrieben

Justyn Karlinski[1]) berichtete über das *Verhalten einige pathogener Bacterien im Trinkwasser*. Er stellte mit Innsbruck Wiltener Leitungs- und Brunnenwasser Versuche an, welche au Typhus-, Cholera-, und Milzbrandbacterien ausgedehnt wurden Zunächst wurde gezeigt, dafs bei 8⁰ — der durchschnittliche Temperatur der genannten Wässer — ein Anwachsen der Wasser bacterien vor und nach der Sterilisirung des Wassers beim Stehe desselben stattfindet. Die zur Untersuschung verwendeten patho genen Keime waren weder im Stande, sich im Wasser zu ver mehren, noch überhaupt zu leben. Bei Anwendung von grofse Mengen von Typhusbacillen, wo die zur Infection benutzte Anzah von Keimen 36000 betrug, vermochten dieselben sich dennoc sechs Tage zu halten, während die Cholorabacterien, die in grofse Anzahl eingeführt wurden, ein einziges Mal 72 Stunden, un sporenfreier Milzbrand sich selten auch nur für so lange Zei halten konnte. Das Absterben der Keime scheint einerseits i

[1]) Chem. Centr. 1889b, 92 (Ausz.).

den ungünstigen Temperaturverhältnissen, und andererseits in der raschen Vermehrung der Wasserbacterien seine Ursache zu haben. Zur Beantwortung der Frage, ob eine Infection durch Trinkwasser entstehen könne, dürfte man überhaupt nur mit natürlichen und nicht mit künstlichen Verhältnissen rechnen. Hier ist noch zu berücksichtigen, dafs mit organischen Abfallstoffen beladenes Wasser die Vermehrungsgeschwindigkeit der Wasserkeime begünstigt und so die Entwickelung der pathogenen Keime unterdrücken würde. Viele von den bekannten Typhusbacillenentdeckungen im Brunnen- und Flufswasser schreibt Karlinski der Voreingenommenheit der Forscher und der ungenügenden Differenzirung der gefundenen typhusähnlichen Colonien zu. — Derselbe[1]) stellte ferner Versuche an über das *Verhalten des Typhusbacillus im Brunnenwasser*. Es wurden Reinculturen von Typhusbacillen in einen Brunnen gegossen, um ihre Zu- resp. Abnahme gegenüber den Wasserbacterien durch das Plattenverfahren festzustellen. Schon nach 24 resp. 48 Stunden konnte constatirt werden, dafs eine grofse Anzahl der Typhusbacillen, welche zugleich mit dem entsprechenden Nährboden in den Brunnen eingeführt wurden, im Kampf mit den sich rapid vermehrenden Wasserbacterien unterlegen war, und schon in den nächsten Tagen waren sie ganz aus dem Wasser verschwunden. Weiter wurde demselben Brunnen eine Aufschwemmung von Typhusrasen in einer Menge von 400 ccm (1 ccm enthielt 9 000 000 Keime) einverleibt, und letztere vermochten sich drei Tage im Brunnenwasser zu halten. Bei geringerer Menge der in das Wasser eingeführten Keime waren diese schon nach 24 Stunden vernichtet.

De Giaxa[2]) berichtete über das *Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Meerwasser*. Die Untersuchung wurde ausgeführt, um zu ermitteln, ob das Meerwasser Träger von Infectionsstoffen werden könne. Es wurden dazu der Cholerabacillus, Milz-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 846 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 545 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889a, 752 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 323 (Ausz.).

brand-, Typhusbacillus und Staphylococcus pyogenes aureus, sow
Meerwasser aus verschiedener Entfernung von der Küste und Tie
gewählt. Das sterilisirte Meerwasser bildet unabhängig von etv
in demselben enthaltenen Producten gemeiner Mikroorganism
und vielleicht auch unabhängig von den Veränderungen dur
den Gehalt an organischer Substanz und Mineralstoffen, d
auf die Verunreinigung durch Canalwasser zurückzuführen sin
einen günstigen Boden für die Reproduction der genannten Ba
terien; dieselben können sich darin in beträchtlicher Menge ve
mehren; jedoch ist diese Vermehrung fast immer und für al
Mikroorganismen an eine nicht sehr lange Zeit gebunden, a
die eine schrittweise Abnahme folgt. Im nicht sterilisirten Mee
wasser ist die Reproduction jener vier pathogenen Mikroorg
nismen ausschliefslich verhindert durch die lebhafte Concurre
der gemeinen Bacterien, welche sich im Wasser finden, und d
Intensität ihres Einflusses ist vor allem und vielleicht ausschlief
lich von ihrer Anzahl abhängig. Der Milzbrand- und dann d
Cholerobacillus setzten den gemeinen Mikroorganismen eine
geringeren Widerstand entgegen, während sich der Typhusbacill
und der Staphylococcus pyogenes aureus eine Zeit lang lebe
erhalten können, auch einer erheblichen Vermehrung gemeine
Bacterien im Meerwasser gegenüber. Fest steht jedenfalls für de
Staphylococcus, während es für den Typhusbacillus wahrscheinlic
ist, dafs er sich vermehren kann, wenn die Anzahl der gemeine
Bacterien im Meerwasser beschränkt ist. Wenn es sich u
Wasser aus offenem Meere handelt, so kann man jede Möglich
keit der Infection beim Gebrauch jenes Wassers ausschliefse
und zwar auf Grund der Thatsache, dafs die Vertheilung d
pathogenen Bacterien in demselben, die auf eine oder die ander
Weise hineingeriethen, so beträchtlich ist, um ihre Existen
vielleicht sehr schnell unmöglich zu machen, jedenfalls aber fähi
ist, deren Virulenz zu vernichten. Andererseits werden einig
pathogene Arten doch sich längere Zeit lebend im Meerwasse
erhalten können. Jedenfalls ist die Möglichkeit vorhanden, daf
das mit pathogenen Bacterien verunreinigte Meerwasser in ver
schiedener Weise zur Verbreitung ansteckender Krankheiten bei

tragen kann. Im Hinblick hierauf wurden noch Versuche an Seefischen und Mollusken angestellt, zur Prüfung, ob dieselben im Stande sind, pathogene Bacterien zu übertragen. Von den drei benutzten Fischarten vermochten die gröfsten Thiere in wenigen Stunden den Bacillus und die Sporen des Milzbrandes vollständig zu zerstören, die kleineren Fische waren dies nicht im Stande. Den Cholerabacillus zerstörten alle Fische; der Fischmagen enthält aber eine Reihe auch im Meerwasser vorkommender Bacterien. Auch die Mollusken werden schwerlich ein Mittel zur Verbreitung jener Keime bieten, und dies gerade um so weniger, als eben diese letztere Thierspecies, welche der Infection ausgesetzt wäre in Folge der Verunreinigung des Meerwassers, und vorzugsweise die im Hafen lebenden Thiere eine beträchtliche Menge gemeiner Bacterien enthalten, welche die Zerstörung der pathogenen beschleunigen.

Nach Untersuchungen von G. C. Frankland und P. F. Frankland[1]) über die *Mikroorganismen im Wasser und im Boden* enthält die *Luft* vorwiegend Mikrococcen und Schimmelpilze, selten Bacillenformen. Wasser enthält dagegen reichlich Bacillen, aber sehr selten Coccen und Schimmelpilze. Von einer Anzahl eingehender beschriebenen Bacillen aus dem Londoner Leitungswasser reducirten einige Salpetersäure zu Ammoniak, andere dieselbe zu salpetriger Säure. Drei in Gartenerde vorkommende Bacillen vermochten Ammoniak nicht in Salpetersäure überzuführen; einer reducirte Nitrate zu Nitrit.

S. Aradas[2]) untersuchte den *Einflufs von ätherischen Oelen auf die Entwickelung von Mikroorganismen des Trinkwassers.* Die Versuche wurden angestellt mit Lavendel-, Anis-, Pomeranzen-, Terpentin-, Bergamott-, Pfeffermünz-, Nelken-, Melissen-, Citronen-, Rosmarin-, Eucalyptus-, Erdbeeren-, Rosen- und Bittermandelöl. Die ätherischen Oele wurden mit Nährgelatine gemischt, und nachdem diese mit Bacillus dypsentericus geimpft war, in Trinkwasser gebracht, und zur Controle die nur mit Nährgelatine

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 408 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. 16, 454 (Ausz.).

gemischten Oele ins Trinkwasser gebracht. Die Versuche ergabe dafs die Wirksamkeit der ätherischen Oele eine nur scheinba ist, und dafs keins der genannten ätherischen Oele als wirklich Antisepticum erklärt werden kann.

M. Dandrieu[1]) untersuchte den *Einflufs des Lichtes a die Vernichtung der Bacterien*, insbesondere für Canalwasser, u zog aus seinen Versuchen den Schlufs, dafs unter dem Einflus der chemischen Strahlen des Lichtes sich Mikroorganismen i Wasser entwickeln, die Kohlensäure reduciren, und dafs dur frei gewordenen Sauerstoff die Bacterien getödtet werden. U daher die im Canalwasser etwa vorhandenen pathogenen Ba terien unschädlich zu machen, empfiehlt Er Berieselung u möglichst häufige Umwerfung der Rieselfelder, um dem Lich eine ausgiebige Einwirkung auf die Ackerkrume zu gestatte Andererseits schreibt Derselbe dem Fehlen dieser Einwirku die so schnell eintretende Unzulänglichkeit der Sand- und Kohl filter zu.

Carnelley und Th. Wilson haben Ihre[2]) Methode zur *B stimmung der Mikroorganismen in der Luft* auch an andere Orte[3]) kurz beschrieben.

A. Condorelli-Mangeri[4]) berichtete über die *numerisc Verschiedenheit der Mikroorganismen in der Luft von Catani* Er untersuchte vier Monate hindurch (April bis Juli) die Lu im Garten seines Laboratoriums täglich zwei- bis dreimal bacteri logisch und stellte die Resultate von 202 Beobachtungen tabell risch zusammen, welche u. a. folgende Schlüsse zulassen: B relativ hoher Lufttemperatur und feuchter Atmosphäre hat ma noch die maximale Entwickelung von Mikroorganismen (1140 Colonien pro Cubikmeter Luft), ist aber die Luft trocken, d minimale Quantität (550 bis 750 Colonien pro Cubikmeter Gering ist die Colonienzahl, welche bei niederer Temperatur u feuchter Luft vorhanden ist; das Minimum erhält man, ung

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 348 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2478. — [3]) Re Brit. Assoc. 1888, 654. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 637 (Ausz.); Staz. speri agrar. 16, 453 (Ausz.).

achtet der übrigen atmosphärischen Verhältnisse immer bei einem Regen und unmittelbar danach. Ueber das Flachland streifende Winde brachten stets weniger Mikroorganismen, aber mehr Schimmelkeime. Bei Seewinden waren Keime vorwiegend, welche eine Verflüssigung der Gelatine bewirkten. Wenn Landwinde eine längere Strecke durch die Stadt zurückgelegt haben, so verlieren sie eine verhältnifsmäfsige Anzahl der Schimmelkeime. Volksansammlungen haben jedesmal eine Erhöhung der Mikrophytenkeime ergeben. Als Mittel der 202 Analysen innerhalb der vier Monate resultirten 1727 Keime pro Cubikmeter Luft. Von April nach dem Juli war eine progressive Steigerung in der Zahl wahrzunehmen. Die Lufttemperatur bot in eingrädigen Abständen wenig Abwechselung, hingegen in fünfgrädigen Abständen bedeutende Unterschiede, so dafs das Maximum bei 20 bis 25°, das Mittel bei 25 bis 30°, das Minimum bei 16 bis 20° lag. Der Barometerstand ist von keinem Einflusse.

Im Anschlusse an Seine frühere Untersuchung[1]) berichtete T. Leone[2]) über die *Reduction von Nitraten durch Bacterien* und suchte die Fragen zu entscheiden, ob die Nitrate sich bei der Reduction, wie man allgemein annimmt, in Ammoniak umwandeln, und ob die Bacterien, welche diese Reduction bewirken, den von der Reduction der Nitrate und Nitrite herrührenden Stickstoff assimiliren. Die Versuche führten zu dem Ergebnifs, dafs, entgegen der allgemeinen Annahme, die Nitrate bei der Reduction nicht in Ammoniak übergeführt werden, und dafs die Bacterien, welche die Reduction herbeiführen, den bei der Zersetzung der Nitrate und Nitrite frei werdenden Stickstoff nicht assimiliren, sondern dafs dieser Stickstoff fast ganz in Freiheit gesetzt wird. Die Reduction der Nitrate beginnt innerhalb des Sauerstoffs der zur Umwandlung der organischen Substanz nöthigen Nitrate, der Stickstoff der Nitrate nimmt an dieser Umwandlung keinen Theil und wird fast ganz in Freiheit gesetzt. Die Nitrate treten hier an die Stelle der atmosphärischen Luft und ihre Zersetzung wird durch ihren leicht reducirbaren Sauerstoff bedingt,

---

[1]) JB. f. 1887, 2362. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 5b, 171.

welcher sich mehr für die Lebensthätigkeit der Bacterien eignet wie der freie atmosphärische Sauerstoff.

R. Warington[1]) hat Seine Untersuchung über die *Reduction von Nitraten durch Mikroorganismen* auch an anderem Orte[2]) veröffentlicht.

H. Bernheim[3]) berichtete über die *parasitären Bacterien der Cerealien.* In gewisser Weise mit Methylenblau gefärbte Körner von Mais, Weizen, Roggen, Gerste, Erbsen zeigten nur Coccen. Im keimenden Korn wandern die Coccen aus ihren isolirten Nestern in der Stärkeschicht aus, durchbrechen die Kleberschicht und häufen sich in grofsen Massen in und aufserhalb der Epidermis an. Bei der Keimung werden auch die vorher nur als Sporen vorhandenen Stäbchen in grofser Zahl sichtbar, auch Hefeformen treten auf. Die Bacterien haben die Eigenschaft, in Reinculturen auf Kleber diesen so umzuwandeln, dafs ein Filtrat oder wäfsriger Auszug der Cultur beim Erwärmen mit *Stärke* schon nach wenigen Minuten diese in Dextrin und Dextrose umwandelt. Steriler Stärkebrei erleidet unter Verflüssigung dieselbe Umsetzung. Das *Caseïn* der Milch können sie peptonisiren, und die Disaccharate, namentlich *Milchzucker*, invertiren. Diese Bacterien scheinen dem Boden zu entstammen, durch die Wurzel der Pflanze einzudringen, und, im Stengel nach oben wandernd, in die zarte Epidermis der jungen Früchte zu gelangen, in deren Innerem sie bis zur Reife bleiben, und mit dem reifen Korn in den Boden gestreut, bei der Keimung wieder auswandern und so ihren Kreislauf vollenden.

Buchner[4]) hat die obigen Versuche Bernheim's, betreffend die Frage des *Vorkommens* von *Bacterien im normalen Pflanzengewebe*, einer Nachprüfung unterzogen, wobei die aus dem Inneren von Kartoffeln und Kohlrabi entnommenen Stücke jedesmal auf Fleischpeptonlösungen, Glycerinagar und Nährgelatine übertragen wurden. Das Resultat war negativ, die ausgesäeten Stücke er-

---

[1]) JB. f. 1888, 2484 f. — [2]) Rep. Brit. Assoc. 1888, 653. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 261 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 207 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1889a, 593 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 207 (Ausz.).

wiesen sich als steril. Auch bei Maiskörnern war das Ergebnifs ein negatives, so dafs die „normale Existenz symbiotischer Bacterien“ bestritten werden mufs. Wenn Bacterien im Inneren angetroffen werden, so ist das ein pathologisches Verhalten. Bernheim hat ferner beim Aussäen des Endosperms der Maiskörner auf Gelatine einen sich vergröfsernden „Hof“ unter Verflüssigung des Nährbodens beobachtet, was Buchner nicht bestätigen konnte. Es blieb immer nur bei der Hofbildung, welche aber auch bei sterilisirten Partikeln von Maiskörnern auftrat. Alles dies beweist die nicht bacterielle Natur des „schleierartigen Hofes“. Dieser besteht aus fein vertheiltem Oel, das aus dem Endosperm in die warme noch flüssige Gelatine diffundirt und beim Erstarren derselben ausgeschieden wird. Den schleierartigen Hof kann man stets erzeugen, wenn man das Endosperm in flüssige Gelatine einträgt, diese bis zum Sieden erhitzt und schnell abkühlt. Dafs derselbe nur aus Endosperm entsteht, erklärt sich aus dem grofsen Fettgehalt dieses Organs im Gegensatz zur Fettarmuth der Hüllensubstanz.

A. Celli[1]) untersuchte *Nahrungsmittel als Nährboden für pathogene Mikroorganismen* zur Beantwortung der Frage, ob und in wieweit unsere Nahrungsmittel pathogenen Mikroorganismen Nährbedingungen zu Wachsthum und Vermehrung bieten. Reinculturen von Milzbrandbacillen, Typhus, Cholera, Staphylococcus pyogenes aureus, Hühnercholera, Rotz, Streptococcen des Erisypels, Vibrio Denecke, und Finkler Prior wurden auf theils unsterilisirte, theils sterilisirte Nahrungsmittel ausgesäet. Nach den Ergebnissen ist die Möglichkeit nahe liegend, dafs einzelne unserer Nahrungsmittel als Vehikel und auch durch ihre Eigenschaft als Nährsubstrate für pathogene Bacterien der Verbreitung von Infectionskrankheiten Vorschub leisten können, wie solches aus Experimenten Anderer z. B. für Wasser, Milch, Fleisch und Fleischbrühe schon bekannt ist. Nach den specifischen Eigenschaften der verschiedenen Keime, der Qualität der Nahrungsmittel, der Concurrenz mit anderen Organismen fällt für die

---

1) Chem. Centr. 1889a, 348 (Ausz.).

einzelnen Spaltpilzsorten die Zeitdauer der Erhaltung und Vermehrung und der Termin des Absterbens verschieden aus.

Wyssokowitsch[1]) untersuchte die *Wirkung des Ozons auf das Wachsthum der Bacterien.* Geprüft wurde die Wirkung des Ozons auf das Wachsthum des Bacillus anthracis, typhi, Friedlaenderi, murisepticus, pyocyaneus, ruber, prodigiosus, Streptococcus pyogenes, Staphylococcus pyogenes aureus, der Cholerabacterien und des Penicillium glaucum. Das Ozon wirkte wachsthumshemmend, ohne die Pathogenität zu verändern. Die Hemmung im Wachsthum trat in den ersten Tagen am schärfsten hervor, weiterhin, bei der Abnahme des Ozons, glich sich das Wachsthum bei den meisten Bacterienarten mit den Controlculturen aus. Nur sehr langsam und schwach wuchsen die Bacterienarten, wie der Bacillus murisepticus, sie zeigten unter Umständen kein Wachsthum. Hiernach beruht die Wirkung des Ozons wahrscheinlich auf einer Oxydation der oberflächlichen Schicht, da die Bacterien im Stiche von Ozon nicht beeinflufst wurden. Als Ozongenerator diente Phosphor, der in einem hufeisenförmig gebogenen Röhrchen auf den unteren Theil einer schiefen Agarfläche gelegt wurde, während auf dem oberen Theile derselben die Bacterienarten eingeimpft wurden. Wurster's Reagens diente zur Bestimmung der Gegenwart des Ozons.

C. Fränkel[2]) untersuchte die *Einwirkung* der *Kohlensäure* auf die *Lebensthätigkeit* der *Mikroorganismen.* Eine gewisse Anzahl bekannter Bacterienarten vermag in reiner Kohlensäure in fast ebenso vollkommener Weise zu gedeihen, wie in gewöhnlicher Luft. Andere sind zwar im Stande, sich in der Kohlensäure zu entwickeln, aber ihr Wachsthum ist doch schon ein mehr oder minder verzögertes und beschränktes. Eine dritte Gruppe wächst unter gewöhnlichen Verhältnissen in der Kohlensäureatmosphäre überhaupt nicht, sondern läfst nur dann eine Entwickelung bemerken, wenn die Culturen der Brüttemperatur ausgesetzt werden. Die Mehrzahl der übrigen, besonders viele

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 44 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889a, 49 (Ausz.).

saprophytische Arten gedeihen in Kohlensäure unter keinen Umständen, werden durch dieselbe aber auch nicht abgetödtet, sondern beginnen mit der Entwickelung, sobald die Kohlensäure selbst nach Verlauf längerer Zeit wieder entfernt und durch die atmosphärische Luft ersetzt wird. Einige bestimmte Bacterien, darunter die wichtigsten pathogenen Arten, sterben in der Kohlensäure mehr oder minder vollständig ab, werden durch dieselbe vernichtet. Trotz dieser entwickelungshemmenden, theilweise sogar keimtödtenden Wirkung der Kohlensäure ist dieselbe doch als fäulnifswidriges Mittel nicht zu verwerthen. Eine Abschwächung pathogener Bacterien durch die Kohlensäure kommt nicht zu Stande. Schon verhältnifsmäfsig geringfügige Beimengungen gewöhnlicher Luft zur Kohlensäure erlauben selbst den gegen die Kohlensäure empfindlichsten Arten wieder eine ausgiebige Entwickelung. Versuche mit reinem Sauerstoff zeigten, dafs, mit Ausnahme der streng Anaëroben, darin alle übrigen Arten gediehen; bei den verflüssigten Arten ging die Auflösung der Gelatine besonders schnell von statten, wogegen die Pigmentbacterien, z. B. M. prodigiosus, in reinem Sauerstoff keinen so intensiv glänzenden Farbstoff hervorbrachten, wie in gewöhnlicher Luft.

P. F. Frankland[1]) untersuchte den Einflufs der *Kohlensäure* und *anderer Gase* auf die *Entwickelungsfähigkeit* der *Mikroorganismen.* Die Versuche wurden mit Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxydul, Stickoxyd, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure angestellt, sowie Culturen von B. pyocyaneus, von Cholerabacterien und Finkler'schen Bacterien der Einwirkung dieser Gase ausgesetzt. In einer Wasserstoffatmosphäre werden die Bacillen des blauen Eiters und die Finkler'schen nur wenig beeinflufst; noch weniger die Bacterien der Cholera. Der schädigende Einflufs der Kohlensäure auf das Wachsthum der Cholera- und Finkler'schen Spirillen ist ein viel intensiverer, als beim Pyocyaneus. *Kohlenoxyd* hemmt die Entwickelung des Pyocyaneus vollständig, wobei derselbe aber nicht

[1]) Chem. Centr. 1889a, 751 (Ausz.); Lond. R. Soc. Proc. 45, 292.

getödtet wird, sondern bei Luftzutritt sich wieder entwickelt. Stärker ist die Wirkung auf die beiden anderen Bacterienarten. Vom *Stickoxyd*, *Schwefelwasserstoff* und der *schwefligen Säure* werden die drei Bacterienarten schnell getödtet; *Stickoxydul* verhielt sich wie Kohlenoxyd.

Holschewnikoff[1]) berichtete über die *Bildung* von *Schwefelwasserstoff* durch *Bacterien*. Bei Wasseruntersuchungen hatte Lindemann im Wiesbadener Laboratorium einen Organismus gefunden, welcher in Bouillon eine intensive Bildung von Schwefelwasserstoff bewirkte. Ersterer hat die Untersuchungen dieser Organismen fortgesetzt. Der erste Mikroorganismus, der aus Wasser gewonnen war, zeigte soviel Aehnlichkeit mit Hauser's Proteus vulgaris, dafs Verfasser ihn als Proteus sulfureus bezeichnet. Ein zweiter, Schwefelwasserstoff erzeugender Organismus wurde aus dem Schlamme der Wiesbadener Kläranlage isolirt. Bei Abschlufs von Luft bildete derselbe auf Gelatine einen rothen Farbstoff und verhielt sich im grofsen und ganzen wie ein anaërober oder wenigstens facultativ anaërober Organismus. Derselbe wurde als Bacterium sulfureum bezeichnet. Nun wurde das Verhalten der beiden Mikroben zu solchen chemischen Körpern studirt, bei deren Fäulnifs chemisch die Bildung von Schwefelwasserstoff durch Spaltung und Reduction erwartet werden durfte, z. B. zu Eigelb und Eiweifs, Blutserum, Milch, Caseïn, Bouillon, Urin, zu Sulfaten, gepaarten Schwefelsäuren, Rhodanverbindungen und Natriumhyposulfit.

C. Gefsner[2]) arbeitete über die *Bacterien im Duodenum des Menschen*. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Art der Bacterien und den Gehalt der einzelnen Darmabschnitte bei Genufs von einfacher und gemischter Kost. Sie ergaben, dafs im Darmcanal des gesunden Menschen (Verunglückte, Selbstmörder) pathogene Bacterien (Streptococcus pyogenes und erisypelatis) vorhanden sein können, wie dies schon für das Secret des menschlichen Mundes nachgewiesen wurde. Diese Thatsache ist eine neue Stütze für die alte Forderung der Hygiene, dafs

[1]) Chem. Centr. 1889a, 595 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 45 (Ausz.).

die menschlichen Excremente möglichst rasch und vollständig aus dem Bereiche der Wohnungen zu entfernen seien. Die übrigen im Duodenum gefundenen pathogenen Darmbacterien (Bacterium tholoeïdeum und die von Utpadel beschriebenen Bacterien) führen, ähnlich wie Bacterium coli commune, nur bei Verimpfung gröfserer Mengen den Tod der Versuchsthiere herbei. Bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dafs im Duodenum das vielleicht mit dem Bacterium lactis aërogenes (Escherich) identische Bacterium tholoeïdeum und der Streptococcus pyogenes duodenalis der Zahl nach stärker vertreten ist, als das Bacterium coli commune, während sich letzteres im Dickdarm und in den Fäces in vorherrschender Zahl findet.

L. Adametz [1]) veröffentlichte *bacteriologische Untersuchungen über den Reifungsprocefs der Käse.* Dieselben ergaben, dafs sowohl der Emmenthaler Käse als auch der Hauskäse eine ungeheure Menge von Spaltpilzen beherbergen, unter denen entgegen der bisher herrschenden Ansicht weder Bacillus subtilis, noch der Prazmowski'sche [2]), noch endlich der Hüppe'sche [3]) Buttersäurebacillus in irgend einer hervorragenden Weise beim Reifungsprocesse der untersuchten Käse thätig waren. Im Ganzen wurden 19 verschiedene, wohl charakterisirte Spaltpilzarten und drei Hefespecies rein cultivirt, sowie von ersteren 17 neue, den Reifungsprocefs beeinflussende Species näher studirt. Es ergab sich, dafs fünf zu den Mikrococcen, sechs zu den Sarcinen, und acht zu den Stäbchen gehörten. Die drei Hefearten sind zu der von Hansen [4]) aufgestellten Torulagruppe zu zählen. Bezüglich ihrer physiologischen Eigenschaften lassen sich diese Bacterien in folgende drei Gruppen eintheilen: 1) In solche, welche das Paracaseïn entweder lösen oder aber in einen eigenthümlichen Quellungszustand zu verwandeln vermögen. Es entstehen hierbei stets in geringerer oder gröfserer Menge lösliche Eiweifskörper und Peptone, meist begleitet durch Spuren von riechenden (z. B. Buttersäure) und schmeckenden (z. B. Extractivstoffe) Verbindungen. 2) In solche, welche sich in sterilisirter Milch nur mangelhaft

[1]) Landw. Jahrb. 18, 228; Chem. Centr. 1889a, 800 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1879, 1016 f. — [3]) JB. f. 1884, 1783 f. — [4]) JB. f. 1883, 1508.

entwickeln und für welche unverändertes Paracaseïn kein günstiger Nährboden ist. Leicht assimilirbar sind für sie hingegen jene aus dem Paracaseïn durch die Thätigkeit der ersteren Gruppe hervorgegangenen Stoffe. 3) In solche, welche auf keinen der hier in Betracht kommenden Nährstoffe energisch einwirken können, deren Vorhandensein oder Fehlen im Gegensatz zu den unter 1) und 2) aufgeführten Bacterien ohne jeden Einflufs auf den Käsereifungsprocefs ist. — In bacteriologischer Hinsicht unterscheidet sich der Hauskäse vom Emmenthaler Käse durch folgende Punkte: 1) durch den bedeutend höheren Bacteriengehalt (in 1 g Substanz des letzteren 850 000 Bacterien, gegen 5 600 000 im Hauskäse); 2) durch die zahlreichen Bacterienspecies (beim Emmenthaler 7, beim Hauskäse 11 Arten); 3) durch das Verhältnifs der Nährgelatine verflüssigenden zu den nicht verflüssigenden Bacterien (1:300 bis 1:600 beim Emmenthaler, 1:90 bis 1:200 beim Hauskäse); und 4) durch die stete Gegenwart mehrerer Sarcinaarten. Beim Emmenthaler Käse speciell wächst die Zahl der in 1 g Substanz befindlichen Bacterien während des Reifungsprocesses von 90 000 bis 850 000, beim reifen Hauskäse beherbergt die äufsere sogenannte Speckschicht nicht nur bedeutend mehr Spaltpilze (3,6 bis 5,6 Millionen per Gramm), als der mittlere Theil (1,2 bis 2,0 Millionen in 1 g), sondern sie enthält auch mehr die Gelatine verflüssigende Individuen. (Verhältnifs der letzteren zu den anderen in der Speckschicht 1:90 bis 1:160, in der Mitte 1:150 bis 1:200.) Die Ausbildung der Speckschicht des Hauskäses ist vom Luftzutritt abhängig, sie unterbleibt, wenn man diesen verhindert. Ganz kleine Mengen solcher Desinfectionsmittel der Käsemasse einverleibt, welche wie Kreolin oder Thymol die Eiweifskörper gar nicht verändern, dennoch aber jede Spaltpilzentwickelung hintanhalten, sind im Stande, den Reifungsprocefs vollständig zu unterdrücken. Der letztere tritt auch dann nicht ein, wenn ganz normal bereitete Hauskäse in einer Luft aufbewahrt werden, welche Schwefelkohlenstoffdampf enthält.

F. Schaffer und St. Bondzynski[1]) berichteten über die

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 844 (Ausz.).

Labfermentwirkung und den *Reifungsprocefs* der *Käse.* Sie fanden, dafs die durch die gekochte Milch hindurch geleitete Kohlensäure die Verbindung des Caseïns mit Calciumphosphat lockere. Die Säure- und Labfermentwirkungen sind analoge, nur durch die Intensität verschiedene Processe, da die letztere Wirkung durch die Gegenwart einer Säure bedingt ist. Die Untersuchung des Reifungsprocesses eines nach Einleiten von Kohlensäure aus gekochter Milch hergestellten Käses ergab, dafs das Labferment aus der gekochten und mit Kohlensäure gesättigten Milch aufser Caseïn auch noch Albumin oder richtiger Zieger ausfällt, und dann, dafs der Käse innen nicht zur Reife kam. Die Eiweifszersetzungsproducte bei Käse aus gekochter Milch betrugen 0,28 und 0,1 Proc., während Schulze dieselben bei normalem Emmenthaler Käse zu 5,4 bis 6,9 Proc. bestimmte. Demnach scheint das Labferment (Pepsin) bei dem Reifungsprocesse des Emmenthaler Käses nicht oder nur sehr wenig betheiligt zu sein, und dieser Procefs von den in der Milch enthaltenen Bacterien durchgeführt zu werden.

Duclaux[1]) veröffentlichte Untersuchungen über die *intracelluläre Ernährung.* Bei *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* angestellte Ernährungsversuche zeigten, dafs *Rohrzucker* die Cultur beider aufserordentlich begünstigt, *Milchzucker* von vornherein keinen ernährenden Einflufs ausübt. Erst wenn das Mycel entwickelt ist, vermag der Pilz den Milchzucker zu oxydiren (das Product ist Oxalsäure), beziehungsweise zu assimiliren. Verfasser glaubt, dafs das entwickelte Mycel ein Ferment erzeugt, welches den Milchzucker in Galaktose und Glykose zu zerlegen vermag, während die jugendliche Pflanze hierzu nicht im Stande ist. Mannit verhält sich wie Milchzucker. Stärkemehl in Form von präparirter Stärke (bei möglichst niederer Temperatur verkleistert) der Raulin'schen Lösung (Ammoniumtartrat und Mineralsalze) zugesetzt, erlaubt völlig normale Entwickelung. Die Stärke wird verflüssigt und in Zucker umgewandelt; nebenbei entsteht durch Oxydation Oxalsäure. Rohe

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 45 (Ausz.).

Stärke unter Weglassen der Weinsäure aus der Raulin'schen Lösung läfst keine Ernährung zu; erst wieder das Mycel vermag die ungekochte Stärke anzugreifen, ein Vorgang, der mikroskopisch an den Stärkekörnern verfolgt wurde. Alkohol im Gewichtsverhältnifs des Zuckers der Raulin'schen Lösung zugesetzt, hindert die Entwickelung; das Mycel verzehrt jedoch den Alkohol rasch (Bildung der Oxalsäure). Dabei gedeiht Aspergillus niger vortrefflich, selbst bei 6 bis 8 Proc. Alkoholgehalt. Die homologen Alkohole sind unter allen Umständen schädlich. Glycerin nimmt eine Mittelstellung zwischen dem Alkohol und den Zuckerarten ein, in höherem Procentsatz tödtet es die Pflanze, in geringerem verhält es sich wie Milchzucker. Weinsäure als einzige Kohlenhydratquelle wirkt ziemlich gut ernährend. Beträchtliche Quantitäten davon werden ertragen und oxydirt. Allein bei fortgesetzter Cultur in Raulin'scher Lösung (4 g Weinsäure auf ein Liter) findet allmähliche Degeneration statt, welche sich durch Abblassen der Farbe des Aspergillus niger kund giebt. Essigsäure und Buttersäure wirken ähnlich wie die entsprechenden Alkohole. Erstere wird ertragen, letztere wirkt schon in geringen Mengen schädlich. Es giebt also Nährstoffe für das Wachsthum, solche für den bereits entwickelten Vegetationszustand, Reservenahrungsstoffe, functionelle Nährstoffe, die nur zu einer bestimmten Periode des Lebens der Pflanze und nur für bestimmte Zellen von Nutzen sind.

W. L. Peters[1]) untersuchte die *Organismen des Sauerteiges und ihre Bedeutung für die Brotgährung.* In dem Sauerteige findet man stäbchenförmige Bacterien und *Saccharomyces*zellen. Von letzteren kommen regelmäfsig drei Formen vor, während eine vierte nur in einzelnen Fällen gefunden wird. Die am reichlichsten auftretende Form ist mit Saccharomyces minor Engel zu identificiren, sie ruft eine starke Gährung hervor, wenn diese auch der durch Saccharomyces cerevisiae hervorgerufenen nachsteht. Eine zweite, durch die Form der Zellen sich unterscheidende Saccharomycesform bringt ebenfalls kräftige alkoholische Gährung hervor. Die dritte Form ist Mycoderma vini,

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 847 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 713.

doch tritt dieselbe in sehr wechselnden Mengen auf und scheint eine Verunreinigung des Sauerteiges darzustellen, die bei guter Arbeit ziemlich unterdrückt wird, bei nachlässigem Verfahren jedoch überhand nimmt und dann vielleicht für den Verlauf der Brotgährung von Bedeutung sein kann. Endlich wurden in einzelnen Fällen auch Zellen von Saccharomyces cerevisiae gefunden, die wahrscheinlich durch Zufall hinein gekommen sind. Von Bacterienformen wurden fünf isolirt. Der *Bacillus panificans*, welchen Laurent[1]) als Erreger der Brotgährung ansieht, konnte nicht isolirt werden. Die von Laurent für diesen angegebenen Eigenschaften vertheilen sich auf jene fünf Arten. Bacterium *A* bildet kreisrunde, kleine Colonien, welche Gelatine nicht verflüssigen, ebensowenig wie sich Lösung von Stärke oder Eiweifs constatiren liefs. Bacterium *B* bildet dem vorigen sehr ähnliche, aber gröfsere Colonien und vermag Stärke zu lösen, nicht Eiweifs. In Hefewasserzuckerlösung bildet dieses Bacterium Säure, welche als Milchsäure nachgewiesen wurde. Indefs unterscheidet sich *B* scharf von den bisher bekannten Milchsäurebacterien und auch von dem bekannten Milchsäurebacillus der Milch. Ein drittes Bacterium *C* unterscheidet sich sowohl äufserlich von den beiden vorigen, als auch durch seine chemische Wirkung, da es im Stande ist, aus Alkohol Essigsäure zu bilden. Es ist aber mit dem bekannten Erreger der Essiggährung, dem Micrococcus aceti de By. nicht identisch. Bacterium *D*, welches sich in der Form seiner Colonien scharf von dem Bacterium *A* unterscheidet, steht in seinem Entwickelungsgange dem Bacillus subtilis sehr nahe, von dem es indefs durch Gröfse der Stäbchen und Sporen verschieden ist. *D* verflüssigt Gelatine nicht, löst aber Stärke. Dem Bacillus subtilis ebenfalls sehr nahe stehend, ist endlich Bacterium *E*, welches aber als selbständige Form anzusehen ist. Als Gährungserreger hat dasselbe nie gewirkt, es besitzt dagegen kräftige enzymatische Wirkung und verflüssigt sowohl Gelatine wie Stärke und Eiweifs, letzteres unter Peptonbildung. Als Producenten des im Sauerteige nachgewiesenen Alkohol sind natürlich die Saccharomycesformen anzusehen. Die Bacterien des

[1]) JB. f. 1885, 1863.

Sauerteiges sind nicht fähig, irgendwelche nennenswerthe Gasentwickelung zu bewirken und können daher zum Aufgehen des Teiges vor dem Backen nichts wesentliches beitragen. Die bei der Brotgährung entstehenden Säuren entstehen unter dem Einflusse der oben genannten Bacterien. Die Bildung von Essigsäure ist auf Bacterium *C* zurückzuführen, welches Alkohol in Essigsäure umwandeln kann. Bacterium *B* producirt Milchsäure, dagegen ist es nicht gelungen, den Producenten der Buttersäure aufzufinden, welche nach einigen Angaben im Sauerteige gebildet werden soll. Bacterium *D* ist im Stande, Stärke zu lösen, *E* aufserdem fähig, Eiweifs zu peptonisiren, auch scheint letzteres bei der von Laurent (l. c.) beschriebenen Brotverderbnifs eine Rolle zu spielen.

L. Adametz[1]) fand in einer *Milch* neben Bacterien auch eine Hefeart, welche Milchzucker zu vergähren vermag, und die Er *Saccharomyces lactis* benannte. Nach der mikroskopischen Untersuchung zeigt der Saccharomyces lactis noch nach 20 Tagen lebhaftes Sprossen. Saccharomyces lactis ruft in sterilisirter Milch Gährungserscheinungen hervor. Bei 40° stellen sich dieselben schon innerhalb 24 Stunden ein, bei 38° sind die ersten deutlichen Gährungserscheinungen nach Verlauf von 48 Stunden und bei 25° erst am vierten Tage zu beobachten. Die schwache Gasproduction dauert (bei 25°) drei bis vier Tage. Die Milch bleibt in ihrem Aeufsern so gut wie unverändert. Bei der in Vergleich gezogenen Duclaux'schen Hefe verläuft der Gährungsprocefs ganz anders, auch zersetzt Saccharomyces lactis den Milchzucker trotz der wenig lebhaften Erscheinungen viel vollständiger als Duclaux's Hefe.

Goesta Grotenfeld[2]) veröffentlichte Studien über die *Zersetzungen der Milch*, und zwar erstlich über die *rothe Milch*. Die sogenannte rothe Milch verdankt ihre Rothfärbung nicht dem Mikrococcus prodigiosus, welcher nur rothe Flecke auf der Oberfläche der Rahmschicht bildet, während das Serum ungefärbt bleibt, sondern einem von Hueppe[3]) 1886 gefundenen, *Bacterium*

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 259 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 349 (Ausz.). — [3]) Vgl. auch JB. f. 1886, 2118.

lactis erythrogenes, Bacterium der rothen Milch, genannten Mikroben. Verfasser beschreibt das Aussehen dieses Mikroorganismus und sein Verhalten auf Nährgelatine. Bemerkenswerth ist, dafs in der Gelatine auch eine rothe Farbe hervorgerufen wird, die der Verflüssigung vorausgeht. Die Rosenfarbe ist sehr intensiv bei der Entwickelung der Culturen im Dunkeln und bleibt bei Belichtung aus. Auf Kartoffeln bildet der Bacillus einen goldgelben Belag. Auf sterilisirte Milch überimpft, bewirken die Bacterien zuerst eine langsam vor sich gehende, nicht sehr beträchtliche Ausscheidung des Caseïns. Unter der Rahmschicht tritt eine durchsichtige Zone von Serum hervor, die allmählich eine blutrothe Farbe annimmt. Die Bildung des rothen Farbstoffes unter Peptonisirung des Caseïns geht am schönsten in einer neutralen oder alkalischen Milch von statten; in saurer Milch wird die Abscheidung des Caseïns und die Färbung sehr verzögert, sie tritt erst ein, wenn die Milch durch die Lebensthätigkeit der Bacterien alkalisch geworden ist. Verfasser beschreibt das Spectrum des Farbstoffes. Diese Bacterien sind für den Menschen ganz unschädlich. — Zugleich wird auch noch ein anderer, eine rothe Farbe bildender Mikroorganismus erwähnt, den H. Scholl aus Wiesbadener Erde cultivirt hat, und der wegen seines in Gelatine den Milzbrandbacillen ähnlichen Wachsthumes aufgefallen ist. Derselbe wird *Bacterium mycoides roseum* genannt. Er bildet auf Gelatine rothe, verfilzte Colonien, die eine Verflüssigung des Nährbodens bewirken. Auch dieser erzeugt die Farbe bei seinem Wachsthume im Dunkeln. Der Farbstoff löst sich in Wasser, woraus er sich durch Benzol extrahiren läfst. — Im weiteren Verfolg Seiner Studien über die Zersetzungen der Milch berichtete Derselbe[1]) ferner über die *Virulenz einiger Milchsäurebacterien.* Er stellte fest, dafs die von Ihm studirten Milchsäurebacterien an Virulenz bedeutend verloren, wenn sie in vielen Generationen auf zuckerfreier Nährgelatine cultivirt wurden, in welcher sie eine specifische Spaltung nicht ausüben können. Die Virulenz bleibt unverändert, oder wird

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 594 (Ausz.).

sogar vergröfsert, wenn die Bacterien in ununterbrochener Folge in der Milch gezüchtet werden, in der sie eine specifische Gährung und Spaltung erregen können. Die Möglichkeit und relative Leichtigkeit der Beeinflussung der Virulenz durch einfache und sonst zusagende Cultur, also unter Bedingungen, welche auch in der Natur möglich erscheinen, beweist, dafs die Erscheinungen der Milchsäuregährung, in der uns in der Milchwirthschaft entgegentretenden Form, als eine leistungsfähige Modification gewöhnlicher Saprophyten oder als eine Culturrasse aufzufassen sind. — Schliefslich berichtete Derselbe[1]) über die *Spaltung* von *Milchzucker* durch *Sprofspilze* und über *schwarzen Käse*. Er isolirte aus einer aus Finnland stammenden Milch einen Sprofspilz, den Er *Saccharomyces acidi lactis*, zum Unterschiede von dem Duclaux'schen Saccharomyc. lactis nannte. Beide bilden auf Kartoffeln Askosporen. Der neue von Ihm gezüchtete Pilz bewirkte, auf sterilisirte Milch gebracht, eine intensive Gerinnung unter Säurebildung. Beide bewirken eine Spaltung von Milchzucker; während aber der von Duclaux aufgefundene Sprofspilz vorwiegend ein Erreger von Alkoholgährung ist, und seine Säuremenge nicht zur Gerinnung der Milch ausreicht, ist bei dem von Ihm gefundenen Sprofspilze die Alkoholgährung geringer, dagegen bewirkt er eine so intensive Gerinnung der Milch durch Säurebildung, wie man sie bisher nur von Bacterien kannte. Endlich prüfte Er noch Culturen eines Sprofspilzes, den Herz[2]) auf schwarzem Käse gefunden und Hueppe für identisch mit einem von ihm aus Milch cultivirten angesehen hatte und für welchen Beide den Nachweis geliefert hatten, dafs dieser Sprofspilz als Ursache einer Krankheit des Käses auftreten kann. Bei der Untersuchung der Culturen dieses Sprofspilzes beobachtete Er neben den Sprofsformen vielfach eine Mycelbildung, aber niemals Askosporen. Ueber die positive Stellung im System steht noch nichts Bestimmtes fest.

A. Baginsky[3]) veröffentlichte eine den *Grotenfeld'schen Bacillus der rothen Milch* (S. 2248 f.) betreffende Notiz. Er hat aus

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 595 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 2118. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 691 (Ausz.).

den *Fäces* diarrhöisch erkrankter Kinder einen Bacillus gezüchtet, der mit dem von Grotenfeld als Ursache der rothen Milch aufgefundenen identisch zu sein scheint. Aufser diesem wurden in den Fäces öfter beobachtet: 1) zahlreiche Spirochäten, 2) feine, zarte Bacillen, 3) dicke, plumpe, vielfach in kettenartigen Gliedern an einander gereihte Bacillen, 4) Coccen, 5) Bact. coli, 6) ein als plumper Bacillus von Baginsky bezeichneter, 7) runde, dem Staphylococcus ähnliche Coccen. Der dem Bacillus der rothen Milch gleichende Mikroorganismus verflüssigt Gelatine, im Dunkeln einen prachtvollen purpurrothen Farbstoff bildend. Verfasser beschreibt das Spectrum des in Gelatine diffundirten Farbstoffes. Auf Milch verimpft, zeigt diese entweder gar keine Gerinnung, oder nur eine minimale, kleinflockige Ausscheidung. Die Reaction der Milch bleibt neutral, oder wird eher spurenweise alkalisch, diese zugleich rothbraun bis schmutzig roth. Seine Pathogenität scheint sehr gering zu sein.

L. Heim[1]) veröffentlichte *Versuche über die blaue Milch*. Er beschreibt die Bacterien der blauen Milch und ihr Wachsthum auf verschiedenen Nährmedien. Der gesättigte dunkelblaue Farbstoff entsteht in einem Fleischsaft, welcher durch mehrere Stunden langes Kochen des Fleisches im Dampfapparat ohne irgend welchen Zusatz sich bildet. Die Culturen erzeugen auf allen Nährböden einen üblen Geruch; saure Nährböden werden dabei alkalisch. In keimfrei gemachter Milch bildet sich der Farbstoff nur in sehr geringem Mafse; durch fortgesetzte Umzüchtungen auf künstlichen Nährsubstraten, besonders auf Gelatine und Agar, kann die Fähigkeit der Bacterien der blauen Milch, Farbstoff zu bilden und Milch blau zu machen, allmählich abnehmen, sogar ganz verloren gehen. Zur Erzeugung eines guten Materials nimmt man nicht keimfrei gemachte Magermilch. Die Bacterien der blauen Milch vermögen mehrwöchentliches Eintrocknen zu überdauern; eine Sporenbildung konnte nicht beobachtet werden. Die letzteren waren in zehn Minuten bei 55°, in fünf Minuten bei 75° und in einer Minute bei 80° ab-

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 1029 (Ausz.).

gestorben. Was die Desinfection gröfserer Gefäfse, welche blaue Milch enthielten, betrifft, so läfst sich eine solche nur bei längerer Einwirkung strömenden Wasserdampfes erreichen. — Heim untersuchte ferner das Verhalten der Bacterien der blauen Milch bei 30 bis 40°, um einen Einblick in die Biologie derselben zu erhalten, und gegen verschiedene Gasarten. Die Bacterien haben die Fähigkeit, auf demselben Nährboden verschieden aussehende Colonien zu bilden, und besonders ist die ungleiche Art ihres Wachsthums auf Kartoffeln interessant. Die Natur des gebildeten Farbstoffes zu ermitteln, gelang dem Verfasser nicht; der blaue Farbstoff wird auf Zusatz von Alkalien, ausgenommen Ammoniak, rosa, durch Säuren wieder blau.

A. P. Fokker[1]) veröffentlichte Untersuchungen über das *Milchsäureferment.* Nach Seiner Meinung ist die Rolle, welche die Pilze bei der Säuerung der Milch spielen, nur eine sehr untergeordnete, vielmehr mufs man dem *Caseïn* eine hervorragende Rolle bei Säuerungsprocessen zuertheilen. Um festzustellen, auf welche Weise das Caseïn wirksam ist, hat Derselbe eine Reihe von Versuchen, und zwar zunächst mit einer Reihe von Eiweifskörpern, angestellt. Letztere besafsen alle die Fähigkeit, die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure zu fördern. Selbst das Erhitzen auf circa 100° hebt diese Wirkung der Eiweifskörper nicht auf. Beim Caseïn fördert sogar noch die längere Erhitzung die Säure bildende Fähigkeit, analog dem Verhalten der Wirkung des Protoplasma's. Fokker hält diese Fähigkeit, die Säureproduction zu steigern, für eine thierischen Substanzen eigenthümliche, aber uns noch bezüglich ihrer Natur unbekannte Erscheinung, die Er „Lebenserscheinung“ nennt. Die Bacterien der Milch geben nur die Anregung zur Fermentation, das Caseïn ist der eigentlich fermentirende Körper.

J. E. Abelous[2]) berichtete über die *Mikroben des Magens im normalen Zustande und ihre Wirkung auf Nahrungsmittel.* Er wies in dem Magen 16 Arten von Mikroben nach, von denen sieben bekannt sind. Es sind dies: Sarcina ventriculi, Bacillus

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 258 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. **108**, 310.

pyocyaneus, Bacterium lactis aërogenes, Bacillus subtilis, Bacillus mycoïdes, Bacillus amylobacter und Vibrio rugula. Von den übrigen neun Mikroben ist einer ein Coccus, die übrigen acht sind Bacillen. Bei der Untersuchung der Widerstandskraft dieser Mikroben gegen die Wirkung eines künstlichen Magensaftes (1000 g Wasser, 1,7 g Salzsäure) zeigte es sich, dafs die Dauer dieser Widerstandskraft aller obiger Mikroorganismen bei Weitem die mittlere Dauer der Magenverdauung übertraf, besonders wenn die Culturen reich an Sporen waren. Von den Mikroben erwiesen sich zehn als Anaërobien. Im Weiteren wurde die Wirkung dieser Mikroben auf verschiedene Nahrungsmittel: Milch, Albumin, Fibrin, Glutin, Lactose, Rohrzucker, Glykose, Stärke untersucht. Drei Mikroben peptonisiren das Caseïn, ohne die Milch zu coaguliren, neun coaguliren die Milch oder schlagen das Caseïn nieder und lösen es sofort wieder auf, vier coaguliren die Milch, ohne das Coagulum wieder aufzulösen. Fünf Mikroben lösen Albumin rasch und vollständig auf, fünf lösen es nur zum Theil. Vier Mikroben lösen Fibrin rasch und vollständig, sechs greifen es an, ohne es vollständig lösen zu können, zwei greifen es nur schwach an. Zwei Mikroben lösen Glutin rasch und vollständig, drei lösen es vollständig aber langsam, vier lösen es langsam und nur theilweise. Acht Mikroben wandeln Lactose schnell in Milchsäure um, zwei erreichen es nur langsam und schwach. Drei Mikroben invertiren Rohrzucker schnell, vier langsamer, einer sehr langsam. Sechs Mikroben bilden auf Kosten von Glykose beträchtliche Mengen Alkohol, fünf jedoch nur geringe Mengen oder Spuren davon. Fünf Mikroben verflüssigen und saccharificiren die Stärke schnell, drei saccharificiren sie nur zum Theil, fünf bilden auf Kosten der Stärke nur Spuren von Glykose. Wirken alle Mikroben auf einmal auf ein Nahrungsmittel ein, so wird dasselbe rasch angegriffen unter starker Gasentwickelung, und die Umwandlung der stickstoffhaltigen Substanzen veranlafst unter diesen Bedingungen die Erzeugung eines fauligen, kothartigen Geruchs. In Folge der Anhäufung von sauren Producten verlangsamt sich die Wirkung der Mikroben oder hört auch gänzlich auf. Nicht allein Peptone, Glykose oder Alkohol son-

dern auch Producte einer vorgeschritteneren Umwandlung: Leucin, Tyrosin, Fettsäuren, Stickstoffverbindungen entstehen durch die Wirkung der Mikroben. Abelous zieht aus Seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: Man findet im Magen bei normalem Zustande zahlreiche Mikroben, von denen einige anaërob sind. Alle diese Mikroben üben auf verschiedene Nahrungsmittel eine mehr oder weniger energische Wirkung aus. Da der Aufenthalt der Nahrungsmittel im Magen ein sehr kurzer ist, so sind wahrscheinlich die Eingeweide das Hauptfeld der Thätigkeit der Mikroben, wo sie eine wichtige Rolle bei der Verdauung spielen.

A. Baginsky[1]) hat Seine Untersuchungen *zur Biologie der normalen Milchkothbacterien*[2]) fortgesetzt, und die Gährwirkung, welche *Bacterium coli commune* auf Milchzucker ausübt, näher studirt. Zur Entwickelung der Gährwirkung des Bacterium auf Milchzucker erwies sich die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Nährmittels als nothwendig. Die Gährwirkung erfolgt bei Gegenwart desselben ebenso unter Sauerstoffzutritt, wie unter völligem Abschlufs desselben. Aus *Amylum* bildete Bacterium coli weder unter Luftzutritt, noch in der Anaërobiose Zucker, selbst dann nicht, wenn dem sterilisirten Stärkekleister eine stickstoffkaltige Substanz, wie Bouillon oder Pepton, hinzugefügt worden war. Die Feststellung der bei Gegenwart von Pepton und der zweckentsprechenden Nährsalze von Bacterium coli aus Milchzucker gebildeten Säure war Gegenstand besonderer Untersuchung. Als Nährlösung diente ein Gemisch von 750 ccm Wasser, 25 bis 35 g Milchzucker, 5 g Pepton, 1,5 g Kaliumphosphat, 0,15 g Calciumchlorid, 0,3 g Magnesiumsulfat und einer entsprechenden Menge Calciumcarbonat. Die bei Luftzutritt und ebenso unter Ausschlufs von Sauerstoffzutritt (Anaërobiose) angestellten Versuche ergaben, dafs bei der Vergährung von *Milchzucker* durch Bacterium coli commune Essigsäure, Ameisensäure und Milchsäure gebildet werden. Das Auftreten von Ameisensäure neben Essigsäure wurde nicht allein durch Analyse ihres Baryumsalzes,

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 352. — [2]) JB. f. 1888, 2507 f.

sondern auch durch eine von Scheibe angestellte krystallographische Untersuchung des aus ihr dargestellten Bleisalzes festgestellt. Hiernach liegt ein wesentlicher Unterschied der Wirkungsweise der beiden in den normalen Fäces der Kinder gefundenen Bacterienformen, des Bacterium lactis und Bacterium coli, gegenüber den Kohlenhydraten und speciell gegenüber dem in der Milch vorhandenen Milchzucker wohl nur darin, daſs Bacterium lactis vorzugsweise Essigsäure bildet, während Bacterium coli neben der Essigsäure erhebliche Mengen von Milchsäure und Ameisensäure bei der Vergährung entstehen läſst. Bei der Wirkung des Bacterium coli scheinen auch geringe Mengen anderer Fettsäuren (Propionsäure, Buttersäure) zu entstehen. Schlieſslich wurden noch einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob Bacterium coli aus stickstoffhaltigen Substanzen Toxine zu bilden im Stande sei; dieselben haben zu negativen Resultaten geführt.

P. Miquel[1]) veröffentlichte eine Monographie eines *Bacillus, der eine Temperatur von 70° verträgt.* Er erwähnt, daſs Er bebereits vor acht Jahren einen unbeweglichen Bacillus aufgefunden und beschrieben habe, welcher sich bei 70 bis 71° cultiviren lasse, bei 64 bis 65° im normalen sauren Urin, und bei 66 bis 68° in einem Infus von Muskelfleisch gut gedeihe. Er nennt diesen, mit einem von Globig beschriebenen jedenfalls identischen Bacillus, welchen Er aus Kloaken und Abortflüssigkeiten isolirt hat, *Bacillus thermophilus.* Derselbe findet sich sehr selten im Staub der Luft, ist jedoch in Tagewässern und den oberflächlichen Bodenschichten vorhanden. Das *Seine*wasser zu Thory und an der Brücke von Austerlitz enthält ungefähr 1000 im Liter. In den salzhaltigen Abflüssen der Kloaken und Aborte scheint seine eigentliche Heimath zu sein. Ferner wird er im Verdauungscanal von Menschen und Thieren angetroffen; er ist nicht pathogen. Durch continuirliche Erhitzung bei 58 und 68°, welche bei verschiedenen Nährmedien angewendet wird, werden die Keime des hier beschriebenen Bacillus nicht unschädlich gemacht.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 595 (Ausz.).

Dieser Bacillus veranlafst schliefslich den Schlufs, dafs bei gewissen Bacterien eine von den Säften des thierischen Körpers und der höheren Pflanzen verschiedene protoplasmatische Flüssigkeit vorhanden sein mufs.

E. Salkowski[1]) veröffentlichte Untersuchungen über *Zuckerbildung und andere Fermentationen in der Hefe.* Dieselben führten zu folgenden Resultaten: Bei der Digestion von Hefe mit Chloroformwasser (5 ccm Chloroform in einem Liter Wasser durch starkes Schütteln gelöst) im Verhältnifs 1:10 bei Lufttemperatur findet Selbstgährung nicht statt, dagegen enthält die Digestionsflüssigkeit nach einigen Tagen Zucker (wahrscheinlich Lävulose), Leucin und Tyrosin, sowie Xanthinkörper. Die Bildung dieser Körper beruht auf einem fermentativen Procefs, denn sie findet nicht statt in genau ebenso angestellten Parallelversuchen, bei denen die Hefe vorher sterilisirt war. Da die Lebensäufserungen der Hefe bei Aufbewahrung in Chloroformwasser erlöschen, eine solche Hefe weder Gährung zu bewirken, noch sich zu vermehren im Stande ist, mufs man annehmen, dafs die genannten Processe auf der Wirkung eines löslichen Fermentes, Enzym's, beruhen. Der Zucker, welcher bei dieser Fermentation entsteht, bildet ein Phenylhydrazinderivat vom Schmelzpunkt 204 bis 205° (*Phenyllävulosazon*, resp. *Phenylglucosazon*), ist reducirend, schnell gährend, linksdrehend. Die Quantität des gebildeten Zuckers betrug im Mittel von 11 Versuchen 6,48 Proc. des Trockengewichtes der Hefe, im Minimum 4,24, im Maximum 8,81 Proc. Das Material zur Bildung dieses Zuckers wird von der Hefe selbst geliefert, er geht aus dem Kohlenhydratbestand der Hefe hervor. Auch bei der Selbstgährung der Hefe ist eine Verminderung der Kohlenhydrate nachweisbar. Ebenso beruht die Bildung von Leucin und Tyrosin auf einem Fermentvorgang. In den Versuchen, in denen sterilisirte Hefe mit Chloroformwasser digerirt wurde, waren höchstens Spuren von Leucin in den Auszügen nachweisbar. Ebensowenig sind diese Körper in der angewendeten Hefe präformirt. Auf die Xanthinkörper wirkt die Fermen-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 506.

tation in doppelter Weise ein, einerseits wird fast alles Nucleïn der Hefe gespalten, andererseits wird das Xanthin direct fällbar durch Silberlösung, während es bei vorgängiger Sterilisirung der Hefe in geringerer Quantität im Auszug vorhanden ist und in diesem nicht direct fällbar durch Silberlösung, sondern erst nach dem Kochen mit Säuren.

W. J. Sykes[1]) berichtete über die *Unterscheidung der verschiedenen Saccharomycetesarten*, indem Er die von Hansen[2]) zur Darstellung von Reinculturen aus je einem Individuum der in der Hefe enthaltenen verschiedenen Saccharomycetesarten angewandte Methode beschreibt, welche im wesentlichen mit der von Koch angewandten Gelatineplattenmethode identisch ist. Für die Unterscheidung der einzelnen Saccharomycetesarten benutzt Hansen die Eigenschaft der Hefepilze, dafs sie, auf einer ganz von Zucker freien Unterlage gezüchtet, Sporen bilden, und dafs das Auftreten der Sporenbildung für jede Species an bestimmte Temperaturgrenzen gebunden ist, sowie dafs innerhalb dieser Temperaturgrenzen für jede Species eine bestimmte Beziehung zwischen der Temperatur und der Zeit, nach welcher die Sporen auftreten, besteht. So findet bei Saccharomyces cerevisiae I Sporenbildung statt:

bei	37,5	36,37	35	33,5	30	25	23	17,5	16,5	11 bis 12	9°
nach	—	29	25	23	20	23	27	50	65	240	— Stunden.

Bei $37^1/_2$ und 9° findet keine Sporenbildung statt. Sykes giebt die Curven der Sporenbildung in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für: *Saccharomyces cerevisiae* I, *Saccharomyces pastorianus* I, II und III, *Saccharomyces ellipsoïdeus* I und II und theilt zugleich die Eigenschaften mit, die die einzelnen Hefearten dem *Biere* ertheilen. Ein Uebergang einer Form in eine andere findet niemals statt, und jede Form giebt, unter welchen Bedingungen auch die Gährung verläuft, dem Biere immer die nämlichen bestimmten Eigenschaften.

G. Foth[3]) untersuchte den *Einflufs der Kohlensäure auf das Wachsthum und die Gährthätigkeit der Hefe*, sowie ihre Be-

[1]) Chem. Centr. 1889b, 456 (Ausz.). — [2]) Siehe die JB. f. 1883, 1508 erwähnte Abhandlung. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 683 (Ausz.).

deutung für die Conservirung des Bieres. Die Kohlensäure übt, ähnlich wie andere Säuren, auf die Vermehrungsfähigkeit der Hefe einen stark hemmenden Einfluſs aus, die Gährthätigkeit derselben wird durch sie ebenfalls in geringerem Maſse beeinträchtigt. Die Gröſse der durch die Kohlensäure hervorgerufenen Wirkung wächst mit der Menge des in der Würze enthaltenen Gases, und da diese von Druck und Temperatur abhängt, mit niederer Temperatur und erhöhtem Drucke. Bei gleicher Menge der gelösten Kohlensäure ist unter höherer Temperatur eine geringere Wirkung zwar nicht strikte bewiesen, aber doch höchst wahrscheinlich. Verschiedene Heferassen sind gegen die Kohlensäure in verschiedenem Grade widerstandsfähig; bei einem gewissen Kohlensäuregehalt der Würze findet z. B. von Sacch. pastorianus I noch Vermehrung statt, während bei gleichem Kohlensäuregehalte der Würze Carlsberger Unterhefe I ihre Sproſsthätigkeit einstellt. Durch mechanische Bewegung, durch Spähne etc. wird der Einfluſs des Spundens mehr oder weniger aufgehoben, entweder allein deshalb, weil durch dieselben die Würzen eine geringere Menge Kohlensäure gelöst behalten, oder weil auſserdem dieselben die Lebensthätigkeit der Hefe mechanisch fördern. Aus diesen Ergebnissen lassen sich eine Reihe von Schluſsfolgerungen ziehen, welche für die Conservirung des Bieres von Bedeutung sind, aber nicht allein für diesen speciellen Fall, sondern überall da, wo Gährungserscheinungen durch Hefe hervorgerufen werden, verdienen die Wirkungen der Kohlensäure Beachtung. Man ist bisher nur gewohnt, die entwickelte Kohlensäuremenge als abhängig von dem Verlaufe der Gährung zu betrachten; daſs die letztere auch umgekehrt beeinfluſst wird von der während des Gährungsprocesses selbst erzeugten Kohlensäure, daſs jene sogar von derselben zum Stillstand gebracht werden kann, haben die Versuche des Verfassers bewiesen.

Just. Chr. Holm[1]) bemerkt zu vorstehender Arbeit, daſs die Schluſsfolgerungen, welche Foth aus seinen Versuchen ziehen

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 457 (Ausz.).

zu können geglaubt hat, unrichtig sind, und dafs Er durch seine Versuche nicht bewiesen hat, was er beweisen wollte.

J. Vuylsteke[1]) suchte in einem *Beitrage zur Entwickelungsgeschichte der Mischsaaten von Saccharomyceten* durch Versuche festzustellen, ob die von Hansen[2]) gefundene Regel, dafs in den oberen Schichten einer Würze, welche mit einem Gemenge von untergährigen Culturhefen und wilden Gährungspilzen angestellt wird, am Ende der Hauptgährung die relative Zahl der Zellen der wilden Arten immer gröfser ist, als am Anfang, auch für die Obergährung gültig ist, und fand bei allen Versuchen diese Regel bestätigt. Dagegen weicht die Entwickelung der Mischsaat von *Saccharomyces cerevisiae* I und *Saccharomyces pastorianus* I von der Regel ab, nach welcher sich die Mischsaat von Unterhefe und besonders von den Carlsberger Hefen I und II mit dem gleichen Saccharomyces pastorianus I entwickelt. Es ist also nicht in allen Fällen die Analyse der Hefe am Ende der Hauptgährung, noch die Reincultur am Anfang derselben die leichtere. Die Entwickelung einer Mischsaat von Saccharomyces cerevisiae I und pastorianus III geht wieder in derselben Weise vor sich, wie die Mischsaat von Unterhefen mit Gährungspilzen. Man kann somit Zellen, welche sich am Anfange der Hauptgährung in den oberen Schichten befinden, zur Reincultur, und am Ende zur Analyse verwenden. Bei der Fortsetzung der Versuche mit Mischungen von Saccharomyces cerevisiae I, einerseits mit Saccharomyces pastorianus I, anderseits mit Saccharomyces pastorianus III, zeigte es sich, dafs die während einer 24stündigen Gährungsdauer durch den Saccharomyces pastorianus I bewirkte Verunreinigung immer weit gröfser ist, als diejenige, welche Saccharomyces pastorianus III verursachte, falls dieser überhaupt eine solche verursacht; eine Erscheinung, die in 15 Versuchen nur einmal beobachtet wurde. Die Vermehrung des Saccharomyces pastorianus I dem Saccharomyces cerevisiae I gegenüber vom ersten bis zum zweiten Tage war 2,76 und 2,35 mal so grofs, am zweiten Tage enthielten die oberen Schichten nur

[1]) Chem. Centr. 1889a, 259, 592 (Ausz.). — [2]) Vgl. die JB. f. 1883, 1508 erwähnte Abhandlung.

1,91 und 2,41 mal soviel als am ersten Tage, und von Saccharomyces pastorianus I 8,62 und 8,31 mal so viel. Hieraus folgt, daſs vom ersten zum zweiten Tage ein Theil der Zellen sich aus den oberen Schichten entfernt hat, ein Vorgang, der als „mechanische Wanderung“ bezeichnet wird. Dieselbe ist die Ursache, daſs man in den oberen Schichten eine andere Anzahl von Zellen findet, als unter der Voraussetzung, daſs die Vermehrung in der ganzen Masse der Flüssigkeit gleichmäſsig vor sich geht, vorhanden sein würde. Daraus leitet Vuylsteke die Gröſse der Verunreinigung durch Berechnung ab. Der Zahlenausdruck für diese ist nicht einfach, er setzt sich zusammen aus dem Factor, welcher der Vermehrung durch hefeartige Sprossung entspricht, und einem zweiten für die mechanische Wanderung im Allgemeinen. Der Saccharomyces pastorianus vermehrt sich während der ersten 24 Stunden nach dem Anstellen nicht so rasch wie Saccharomyces cerevisiae I und verläſst die oberen Schichten schneller. Diese Thatsachen haben praktische Bedeutung für das Anstellen der Würze. Die mechanische Wanderung stellt sich complicirter bei Oberhefen als bei Unterhefen. Wenn man Saccharomyces cerevisiae I mit Saccharomyces pastorianus I einer Unterhefe vermischt, so ist die Bodensatzhefe stärker verunreinigt als die Oberhefe. Die letztere ist unreiner, wenn Saccharomyces cerevisiae I und Saccharomyces pastorianus III einer Oberhefe die Mischsaat bilden.

L. von Udránszky [1]) veröffentlichte Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe und als ersten Theil derselben Beiträge zur Kenntniſs der *Bildung des Glycerins bei der alkoholischen Gährung*. Die Versuche, welche zur Entscheidung der Frage angestellt wurden, ob das bei der alkoholischen Gährung durch Hefe sich bildende Glycerin durch die für die Hefezelle charakteristische physiologische Thätigkeit der Spaltung des Zuckers entsteht, oder durch den Stoffwechsel der Hefe gebildet wird, führten zu folgendem Ergebniſs: Die Versuche wurden derart angestellt, daſs die Hefe keinen Zucker für ihre Ernährung zur

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 539.

Verfügung hatte. Die angewendete Hefe war überhaupt frei von löslichen Stoffen, die ihr an und für sich die Assimilation von Kohlenstoff möglich gemacht hätten. Das bei den Versuchen gebildete Glycerin konnte daher nur aus der Substanz der Hefe selbst enstanden sein. Es mufs also entweder durch den Stoffwechsel der Hefe gebildet worden sein, oder es ist aus Processen hervorgegangen, die mit dem Zerfall von Hefezellen verknüpft sind. Hätte die Hefe an ihrer Substanz in der Weise gezehrt, dafs sie, auf Kosten dieser, Zucker gebildet und diesen sodann in Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure gespalten hätte, so wäre nothwendigerweise eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure zu bemerken gewesen. Da dies nicht der Fall war, so ist an eine Selbstvergährung gar nicht zu denken. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dafs die Bildung von Glycerin mit der alkoholischen Gährung nicht unumgänglich nothwendigerweise zusammenhängt, indem eine Production von Glycerin auch dann statthat, wenn die Möglichkeit einer alkoholischen Gährung nicht vorliegt. Die Bildung von Glycerin steht vielmehr in naher Beziehung zu dem Stoffumsatze in der Hefezelle. Je länger die Hefe mit irgend einer Flüssigkeit in Berührung bleibt, um so mehr Glycerin kann sie, in toto, an die Flüssigkeit abgeben. Es kann daher um so mehr Glycerin in der Flüssigkeit vorgefunden werden, falls dasselbe nur vor weiteren Zersetzungen (vor Fäulnifs) geschützt wird. Beim Absterben der Hefezellen wird Glycerin frei gemacht, während eine Bildung von Kohlensäure hierbei nicht stattfindet. Als die Quelle des beim Stoffwechsel oder beim Zerfall der Hefezellen frei werdenden Glycerins ist sehr wahrscheinlich das in den Hefezellen enthaltene Lecithin anzusehen, welches nach Hoppe-Seyler[1]) einen constanten Bestandtheil der Hefe bildet.

O. Reinke[2]) veröffentlichte ein neues *Verfahren zur Conservirung von Hefen.* Je 50 g der exact gewaschenen und scharf geprefsten Hefe werden im wohlgereinigten, möglichst staubfreien und durchfeuchteten Zimmer schnell mit zwei Bogen vorher

---

[1]) JB. f. 1878, 1030. — [2]) Biederm. Centr. 18, 278.

durch Erhitzen auf 135° während drei Stunden steril gemachten Fliefspapiers umhüllt. Die Hefe wird dann breit gewalzt, nochmals mit einem Bogen gewöhnlichen weifsen Fliefspapiers umhüllt, eventuell mit Spuren sterilisirter Borsäure bestreut und durch Pressen zwischen sterilisirten Asbestplatten entwässert. Das Entwässern der Hefe mufs schnell und in der Kälte geschehen. Eine Infection der Hefe durch Organismen aus der Luft kann nach dem Einhüllen in Papier nicht stattfinden, da die sechsfache Papierlage die Filtration der Luft genügend ausführt. Nach dem Eintrocknen der Hefe werden die Packete in ein Blechgefäfs gepackt, in der Weise, dafs jedes derselben mit einer Lage kalten, durch Erhitzen während drei Stunden auf 150° sterilisirten gebrannten Gypses umgeben wird. Der letztere entzieht nun während der Lagerung der Hefe noch weitere Reste Wassers. Zum Schlufs werden die Blechkästen verlöthet.

W. Zopf[1]) berichtete über *Oxalsäuregährung* (an Stelle von Alkoholgährung) *bei einem typischen* (endosporen) *Saccharomyceten* (S. Hansenii n. spez.). Der gelegentlich einer Untersuchung über die Pilze des Baumwollensaatmehls aus diesem Substrate isolirte Pilz ist im Stande, sowohl Kohlenhydrate der Traubenzuckergruppe (Galactose, Dextrose), wie der Rohrzuckergruppe (Saccharose, Milchzucker, Maltose), als auch mehrwerthige Alkohole (Dulcit, Glycerin, Mannit) zu Oxalsäure zu oxydiren. Die Oxalsäurebildung erfolgt weniger energisch, als durch die von de Bary untersuchte Sclerotinia sclerotiorum.

T. Sander Brunton und A. Macfadyen[2]) berichteten über *Fermentwirkung von Bacterien*. Die Versuche wurden angestellt mit Koch's Kommaspirillum, mit Finkler's Kommaspirillum, mit einem Fäulnifsmikrococcus, mit dem Grindbacillus, (Klein) und einem von Klein aus der Milch isolirten und „Welfordbacillus“ benannten Bacillus. Alle diese Mikroorganismen verflüssigen Gelatine, die beiden letzten am lebhaftesten, und die Untersuchung sollte die Natur der Substanz aufklären,

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 593 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 406 (Ausz.). — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **45**, 544; **46**, 542.

durch welche die Bacterien die Gelatine verflüssigen. Die Bacterien vermögen entweder eine Flüssigkeit abzuscheiden, welche die Gelatine mechanisch löst, ohne sie chemisch zu verändern, oder sie üben diese Wirkung aus vermittelst eines specifischen Enzyms, welches die Gelatine unter gleichzeitiger chemischer Veränderung löst. Im ersteren Falle ist zu erwarten, dafs, wenn die Mikroben entfernt oder durch Hitze oder chemische Mittel zerstört werden, der Theil des schon gelösten Mediums auf ein frisches Medium keine Wirkung mehr ausüben würde, und dafs, wenn er lösende Wirkung ausüben würde, diese nicht aufhören würde, falls die Lösung einer Temperatur ausgesetzt wird, welche hinreicht, um die Wirkung eines Enzyms aufzuheben. Im anderen Falle, wenn die Mikroben die Gelatine durch Abscheidung eines Enzyms verflüssigten, mufs man annehmen, dafs der verflüssigte Theil im Stande wäre, neues Medium in beträchtlicher Menge zu lösen, dafs diese lösende Wirkung aber aufhören werde, sobald das Medium einer Temperatur ausgesetzt wird, welche hinreicht, die enzymatische Wirkung aufzuheben. Die Versuche wurden zuerst angestellt mit Fleischbrühe, welche mit 10 Proc. Gelatine, 1 Proc. Pepton und 0,5 Proc. Chlornatrium versetzt und mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht war, und später, da es sich herausstellte, dafs in der Gelatine die peptonisirende Wirkung nur gering war, in nur mit 0,5 Proc. Chlornatrium versetzter und mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemachter Fleischbrühe. Sie führten zu folgenden Resultaten: Bei 100° wurden sowohl die Bacterien als auch die verflüssigende Wirkung zerstört, während bei 50° weder die Bacterien noch auch diese ihre Wirkung vernichtet werden. Temperaturen zwischen 60 und 75° zerstörten die Bacterien, aber nicht die verflüssigende Wirkung. Die verflüssigte Gelatine verflüssigte neue Gelatine, ohne dafs die Mikroben zugegen waren. Die Verflüssigung rührt daher von einem verflüssigend wirkenden Enzym her, insofern als dieselbe nach Entfernung der Mikroben noch eintrat, aber gehindert wurde durch eine Temperatur, welche die Wirkung eines Enzyms, aber nicht eines einfachen Lösungsmittels aufhebt. Dieses Enzym kann isolirt werden und

seine peptonisirende Wirkung ausüben, getrennt von den Mikroben, welche es hervorgebracht haben. Das wirksamste Enzym wird in Fleischbrühe erzeugt, seine Wirkung durch Säuren gehindert, durch Alkalien verstärkt. Die Bacterien, welche in Proteïnsubstanz ein peptonisirendes Enzym bilden, vermögen auch in Kohlenhydratsubstanz ein diastatisches Enzym zu erzeugen. Dieses diastatische Ferment ist nicht sehr leicht von den Mikroben zu trennen, von denen es erzeugt ist, und wo dies doch gelungen, konnte seine Wirkung auf Stärke noch nachgewiesen werden. Das diastatische Enzym übt keine Wirkung auf Gelatine aus und umgekehrt. Die Bacterien ferner vermögen sich dem Nährboden anzupassen, auf dem sie wachsen. Die Mikroben, welche Gelatine verflüssigen und Stärke diastasiren, sind im Stande, auch ähnliche Körper, wie Dextrose und Muskelfleisch zu vergähren, Fette dagegen werden von ihnen nicht angegriffen.

L. Heim [1]) untersuchte das *Verhalten der Krankheitserreger der Cholera, des Unterleibstyphus und der Tuberkulose in Milch, Butter, Molken und Käse.* Die Versuche sprachen dafür, dafs Cholerabacterien in Milch, welche im warmen Raume steht und deshalb regelmäfsiger und früher sauer wird, schneller zu Grunde gehen, als in einer am kühlen Orte aufbewahrten Milch, bei welcher die Säuerung später und unregelmäfsiger eintritt. Ein Versuch zeigte aber auch, dafs die genannten Bacterien unter Umständen nicht nur den Vorgang der Säuerung aushalten, sondern sogar in sauer gewordener Milch noch einige Zeit entwickelungsfähig bleiben können. In Butter können Cholerabacterien unter Umständen über einen Monat lebensfähig bleiben. In einem selbst bereiteten Käse konnten sie sich nicht länger als einen Tag, im Quark nicht einmal so lange halten. Typhusbacillen waren in Milch noch nach 25 Tagen, in Butter nach 31, in Quark und Molken nach einem und in Käse nach drei Tagen noch entwickelungsfähig. Bei Tuberkulose wurden in Milch nach 10, in Butter nach 30, in Quark nach 2 und in Molken und Käse nach 14 Tagen entwickelungsfähige Bacillen beobachtet.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 46 (Ausz.).

R. J. Petri[1]) berichtete über die *Reduction von Nitraten durch die Cholerabacterien.* Die Cholerabacterien reduciren bei ihrem Wachsthum sich ihnen darbietende Nitrate zu Nitriten. Die gebräuchlichen Nährmedien, insbesondere die Gelatine, und oft auch das käufliche Kochsalz, enthalten nicht unbeträchtliche Spuren von Nitrat. Die rothe Cholerawirkung kommt unter Vermittelung dieser Verunreinigungen, und zwar durch Reduction der Nitrate zu Stande, wohingegen eine Oxydation von abgespaltenem Ammoniak durch die Lebensthätigkeit der Cholerabacterien noch unerwiesen, und gegenüber der Thatsache, dafs von ihnen in den Nährmedien fertig gebildetes Nitrat zu Nitrit reducirt wird, auch unwahrscheinlich ist.

S. Kitasato[2]) untersuchte die *Widerstandsfähigkeit* der *Cholerabacterien* gegen das *Eintrocknen* und gegen *Hitze.* Zwischen älteren und jüngeren Culturen der Cholerabacterien findet sich kein Unterschied bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Eintrocknen und Hitze. Die Zeitdauer des Absterbens hängt von der Art und Weise ab, wie man das Material präparirt. Culturen an Seidenfäden sind länger lebensfähig, als die auf dem Deckglase in dünner Schicht ausgebreiteten. Die Zeitdauer des Absterbens hängt ferner ab von der Beschaffenheit der Culturen selbst. Häutchen von Bouillonculturen, Agar- und Kartoffelculturen sind länger lebensfähig, als die bacillenhaltige flüssige Bouillon. Bei 50 bis 60° verhalten sich die Choleraculturen nicht wesentlich verschieden. Die unter einander abweichenden früheren Angaben über die Widerstandsfähigkeit der Cholerabacterien gegen das Eintrocknen finden ihre Erklärung in der verschiedenen Art und Weise, unter welcher das Eintrocknen vor sich geht. Je schneller und vollkommener dasselbe erfolgt, um so schneller sterben die Cholerabacillen ab. Ein besonderer Dauerzustand dagegen, welcher die Bacillen an und für sich widerstandsfähiger gegen das Eintrocknen macht, konnte nicht nachgewiesen werden. Die in den Choleraculturen zu beobachtenden Körnchen stehen zum Auskeimen der Bacillen in

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 45 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889a, 48 (Ausz.).

keiner Beziehung. — Derselbe[1]) berichtete ferner über d Verhalten der *Cholerabacterien* in der *Milch*. Die Cholerabacteri wachsen in der Milch sehr gut; ihre Lebensdauer hängt von d Reaction der Milch ab. Je schneller die Milch sauer wird, u so schneller gehen diese Mikroorganismen zu Grunde, dageg bleiben sie so lange am Leben, bis dieselbe stark sauer geworde Fünf Minuten langes Kochen einer mit Cholera inficirten Mil machte diese steril. — Derselbe[2]) untersuchte ferner das Ve halten der *Cholerabacterien* im *menschlichen Koth*. Die gewöh lich im Koth enthaltenen Bacterien sollen im Gemenge, a auch in Reinculturen sich indifferent gegen die Cholerabacteri verhalten. Ferner sollen die Cholerabacterien in den Dejection Cholerakranker über einige Wochen lang lebensfähig bleib können, während auch wieder behauptet wird, dafs Saprophyt Cholerabacterien schnell überwuchern und vernichten. Die vo Verfasser angestellten Versuche ergaben, dafs acht bis zel Stunden nach Inficirung frischen Menschenkothes mittel Cholerabacterien enthaltender Bouillon noch ziemlich viel de selben zur Entwickelung kamen, sie sich von da an aber ve minderten und nach 1½ bis drei Tagen verschwanden. D aus der Tiefe des Kothes entnommenen Proben entwickelt weniger Choleracolonien, als die von der Oberfläche geschöpfte Bei diesen Versuchen wurde fast regelmäfsig eine Bacillena gefunden, welche im Gegensatze zu den meisten übrigen Kot bacterien die Gelatine schnell verflüssigte, aber erst erschie wenn Koth und Cholerabacillen einige Tage gestanden hatte Die Gelatineverflüssigung hatte Aehnlichkeit mit der dur Cholerabacillen bewirkten; es liefsen sich aber die letzteren vo den Kothbacterien durch viele morphologische Eigenschafte und durch die Reaction mit Salz- resp. Schwefelsäure von ei ander unterscheiden. Im sterilisirten Koth blieben die Choler bacterien viel länger lebensfähig, als im nicht sterilisirte auch war da, wo reichlicher Zusatz von Cholerabouilloncult zum Koth stattfand, die Lebensdauer eine gröfsere, als in de

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 79 (Ausz.). — [2]) Daselbst.

Gefäfsen mit geringerem Zusatze. Es läfst sich noch nicht sicher entscheiden, ob die Kothbacterien zusammen mit den chemischen Bestandtheilen des Kothes die Cholerabacterien schädigen, oder ob irgend ein im Koth vorhandener chemischer Stoff, der beim Sterilisiren in der Siedehitze entweicht oder zersetzt wird, gegen die Cholerabacterien wirkt. Keinesfalls werden die letzteren durch Kothbacterien allein, oder durch die chemische Zusammensetzung des Kothes in ihrer Entwickelung gehindert. — Schliefslich berichtete Derselbe [1]) noch über das Verhalten der *Cholerabacterien* zu anderen *pathogenen* und *nicht pathogenen Mikroorganismen* in *künstlichen Nährsubstraten*. Cholerabacterien wurden mit einer grofsen Anzahl von anderen pathogenen Mikroorganismen in künstlichen Nährböden auf verschiedene Weise zusammengebracht und ihre weitere Entwickelung beobachtet. Erstere wurde in keiner Weise durch die Zusammenimpfung mit Milzbrand geschädigt, dagegen liefs sich letzterer in Concurrenz mit der Cholera in zwei Wochen gänzlich vernichten. Es hat sich überhaupt keine Bacterienart finden lassen, welche im Stande wäre, Cholerabacterien in künstlichen Nährsubstraten durch gleichzeitiges, concurrirendes Wachsthum in kürzerer Zeit zu tödten. Dagegen hat es sich herausgestellt, dafs umgekehrt eine ganze Reihe verschiedener Mikroorganismen durch die Cholerabacterien in ihrer Entwickelung geschädigt, oder sogar in wenigen Tagen getödtet werden. Als wichtigste derartige Thatsache mufs die mit Milzbrand erwähnte bezeichnet werden.

D. Cunningham [2]) untersuchte das *Verhalten der Cholerabacillen im Wasser*. In einem ziemlich reinen Wasser bei Zimmertemperatur verschwanden dieselben nach vier bis fünf Tagen, in einem schlechten Wasser nach vier bis neun Tagen; war letzteres aber vor dem Einbringen der Kommabacillen gekocht, so verschwanden diese erst nach 25 Tagen. In Gartenerde verschwanden die Kommabacillen in 10 bis 26 Tagen; war dieselbe mit Fäcalien gemischt, so gingen sie schon nach 6 bis 9 Tagen zu Grunde;

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 751 (Ausz.).; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 380 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 545 (Ausz.).

sie waren aber noch nach 47 Tagen vorhanden, wenn die verunreinigte Gartenerde vor dem Einbringen der Kommabacillen gekocht war. Die Widerstandsfähigkeit der Kommabacillen war somit wesentlich gröfser, wenn durch Erhitzen die vorhandenen anderen Pilzkeime getödtet waren, welche ihnen in dem natürlichen Wasser oder Boden den Nahrungsvorrath streitig machen, oder deren Ausscheidungsproducte auf die Kommabacillen giftig wirken.

Hueppe[1]) berichtete über die *Giftigkeit der Choleraparasiten.* Im Hinblick auf die von Löwenthal (unten) gefundene Thatsache, dafs die Cholerabacillen beim Züchten in einem Pankreassaft enthaltenden Nährmittel an Giftigkeit zunehmen, weifst Er darauf hin, dafs eine Cultur von Cholerabacillen in einem Nährmittel, worin sie ein anaërobes Dasein führen, in Eieralbumin, dieser Nährflüssigkeit giftige Eigenschaften mittheilen, was bei aëroben Culturen gar nicht oder nur nach sehr langer Zeit der Fall ist. Diese giftige Wirkung bei der anaëroben Cultur schreibt Er dem Umstande zu, dafs hier die aus der Zersetzung der Albuminoïdsubstanz herrührenden basischen Producte und Ptomaïne nicht vollständig zerstört werden, während sie bei dem aëroben Dasein der Bacillen oxydirt werden. Er schreibt hiernach die von Löwenthal beobachtete veränderte Giftigkeit der Cholerabacillen ihrem anaëroben Dasein in dem pankreassafthaltigen Medium zu.

W. Löwenthal[2]) theilt die oben von Hueppe in Betreff der *Giftigkeit der Culturen der Cholerabacillen* ausgesprochene Ansicht nicht. Er weist darauf hin, dafs die Culturen nicht giftig sind, wenn sie keinen Pankreassaft enthalten, dafs dagegen die Pankreassaft enthaltenden Culturen giftige Eigenschaften zeigen, dafs also Aërobiose oder Anaërobiose der Culturen, wie Hueppe meint, mit der Giftigkeit Seiner Culturen nichts zu thun habe.

J. Uffelmann[3]) studirte die *Dauer der Lebensfähigkeit der Typhus- und Cholerabacillen in Fäcalmassen.* Der Typhusbacillus

---

[1]) Compt. rend. 108, 105. — [2]) Daselbst, S. 192. — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 47 (Ausz.).

besitzt inmitten sich zersetzender Fäcalmassen eine grofse Widerstandskraft; er vermag sich unter Umständen nachweislich volle vier Monate lebend zu erhalten, und man kann auch annehmen, dafs die Lebensfähigkeit noch viel länger andauern kann. Von Einflufs hierbei ist die Temperatur. In den bei mehr als 17° gehaltenen Proben trat eine Vermehrung von Typhusbacillen ein, während unter 10° dies nicht stattfand. Das Alter der Fäces ist anscheinend ohne Einflufs auf die Vermehrung, möglicherweise hat aber die Reaction einen solchen. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Typhusbacillen in Gemischen von Gartenerde mit Fäces, wo erstere gegenüber den Bacterien des Bodens sich $5^1/_2$ Monate erhielten. Die Versuche mit Cholerabacillen stimmen im Wesentlichen mit denjenigen Kitasato's (siehe diesen JB., S. 2272 f.) überein. Dieselben bleiben in Fäces höchstens vier Tage lebensfähig, halten sich besser bei Temperaturen über 16°, als bei niedrigen Wärmegraden, und länger in Massen, welchen sie in grofser Zahl zugesetzt wurden.

J. Grancher und E. Deschamps[1]) veröffentlichten Untersuchungen über den *Typhusbacillus im Boden*. Sie untersuchten, wie tief die Typhusbacillen in den Boden vordringen, wie lange sie im Boden lebensfähig bleiben, und endlich, ob sie in die Pulpa der im Boden wachsenden Gewächse eindringen. In lockeren Erdboden gelangten die Typhusbacillen nach fünf Wochen bis in eine Tiefe von 40 bis 50 cm; sie erscheinen noch lebensfähig, wenn auch viel weniger zahlreich, als in der ersten Zeit. Jedenfalls erhalten sich die Bacillen im Boden länger, als in einer der atmosphärischen Luft ausgesetzten Gelatinecultur. In den *Gemüsen* konnten weder Typhusbacillen, noch etwaige andere Mikroorganismen nachgewiesen werden.

W. Hesse[2]) beobachtete, dafs die meisten Nahrungsmittel *Nährböden für Typhus und Cholera* sind. Gute Nährböden für beide sind Milch, Fleischklöfse, Fleischbrühe, Eiweifs, Sülze, Milchgries, Erbsenbrei, Kartoffeln, Schnittbohnen; auf anderen

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 464 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 114 (Ausz.).

Nahrungsmitteln entwickelt sich nur der Typhuskeim. Es steht fest, dafs das Eindringen gewisser Bacterien in unseren Verdauungskanal bestimmte Erkrankungen des letzteren herbeiführen kann. Die Aufnahme der Krankheitserreger erfolgt gewöhnlich durch Verschlucken von Luftkeimen, welche durch die Athmung in Nase und Mund gelangten, von Luftkeimen, welche sich auf unseren Nahrungsmitteln niederliefsen, von Keimen, welche in anderer Weise, z. B. durch unreine Finger, durch Insekten, durch Zusatz inficirten Wassers den Nahrungsmitteln zugeführt wurden und endlich durch Verschlucken von Culturen der in einer der erwähnten Weisen den Nahrungsmitteln zugetragenen Keime. Zu der Annahme, dafs die überwiegende Mehrzahl der in Frage stehenden Erkrankungen auf letzterem Wege, also durch gleichzeitige Aufnahme grofser Massen pathogener Keime und nicht durch die Aufnahme blofser Luft- oder Wasserkeime, zu Stande kommt, drängt eine Reihe von Erfahrungen und Wahrnehmungen über Auftreten und Verlauf der einzelnen Erkrankungen, wie der Epidemien. Der Verlauf der Krankheit wird unter sonst gleichen Verhältnissen im Allgemeinen um so schwerer sein, je mehr Keime verzehrt wurden.

A. Hammerschlag [1]) hat die *Tuberkelbacillen* bacteriologisch-chemisch untersucht. Bezüglich der Wachsthumsbedingungen der Tuberkelbacillen ergab die Untersuchung, dafs dieselben auf Glycerinagar, Glycerinbouillon, in mit 5 Proc. Glycerin versetzter Hefeabkochung und in einer Lösung, welche in 100 Thln. destillirten Wassers 2 Thle. Pepton, 6 Thle. Glycerin und 1 Thl. Salze (phosphorsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia) enthält, sich sehr gut züchten lassen. Zum Zwecke der chemischen Analyse wurden die so erhaltenen Bacterien von den Nährmedien getrennt. Sie besitzen in frischem Zustande eine schwach rosarothe Färbung, einen angenehmen, obstartigen Geruch, und bilden zähe, schleimige Klümpchen. Die Analyse ergab folgendes Resultat: 88,7 Proc. resp. 83,1 Proc. Wassergehalt; 28,2 Proc. resp. 26,2 Proc. in Alkohol und in Aether

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 988; Monatsh. Chem. 10, 9.

lösliche Stoffe (Lecithin, Fette, giftige Substanz). Die elementare Zusammensetzung des in Alkohol und Aether unlöslichen Theiles, aus Eiweifs, Cellulose und Asche bestehend, war folgende: 51,62 Proc. Kohlenstoff; 8,07 Proc. Wasserstoff; 9,09 Proc. Stickstoff (auf aschefreie Substanz berechnet); 8,0 Proc. Asche. Hiernach unterscheiden sich die Tuberkelbacillen von den bisher untersuchten Bacterienarten durch die grofse Menge ihrer in Alkohol und Aether löslichen Stoffe. In dem Rückstande des Aetherextractes liefs sich viel Phosphorsäure nachweisen, woraus hervorgeht, dafs in den Bacterien *Lecithin* enthalten ist. Das Fett der Bacterien bestand vorwiegend aus *Tripalmitin* und *Tristearin*, jedoch aus nur wenig oder gar keinem Trioleïn. Der alkoholische Extract der Bacillen hinterliefs nach dem Verdunsten des Alkohols eine bräunliche, klebrige, gummiartige Masse, welche auf dem Platinblech mit lichter, russender Flamme verbrannte, Stickstoff enthielt, aber phosphor- und schwefelfrei war. Einem Meerschweinchen injicirt, übte sie unter Krampferscheinungen toxische Wirkungen aus, woraus hervorgeht, dafs in dem Alkoholextracte der Tuberkelbacillen eine giftige Substanz enthalten ist, deren Reindarstellung aber nicht gelang. Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil der Bacterien wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt. Aus dem darin löslichen Theile liefs sich durch Sättigung mit schwefelsaurem Ammonium der Eiweifskörper der Bacillen im Form eines flockigen Niederschlages abscheiden, welcher die Xanthoproteïn-, Biuret- und die Millon'sche Reaction gab. In dem in verdünnter Kalilauge unlöslichen Theile wurde Cellulose nachgewiesen, woraus hervorgeht, dafs die Gerüstsubstanz der Tuberkelbacillen von Cellulose gebildet wird. Die Resultate dieser Analyse zeigen ferner, dafs in diesen Bacillen die meisten der gewöhnlich in Zellen vorkommenden Substanzen sich auffinden lassen. Sie unterscheiden sich aber von anderen Bacterien wesentlich durch die grofse Menge der mit Alkohol und Aether extrahirbaren Stoffe, sowie durch das Vorkommen eines Krampfgiftes in der getrockneten Leibessubstanz. Die Cellulose kann wohl nicht als charakteristischer Bestandtheil der Tuberkel-

bacillen betrachtet werden, da dieselbe auch in einigen anderen Spaltpilzarten (Mycoderma aceti, Leuconostox) aufgefunden worden ist. Die Untersuchung der Stoffwechselproducte der Tuberkelbacillen ergab kein Resultat. Der erwähnte obstartige Geruch der Bacillen, welchen auch die Culturen zeigten, rührte von einem Alkohol her, der jedoch kein Aethylalkohol war. In dem ätherischen Extracte liefs sich keine Milchsäure nachweisen. Die wässerigen Lösungen wurden auf Ptomaïne untersucht, und es zeigte sich, dafs einige Extracte zwar toxische Wirkung ausübten, ein krystallisirter Körper sich jedoch daraus nicht darstellen liefs.

L. Kitasato[1]) berichtete über den *Rauschbrandbacillus* und sein *Culturverfahren*. Er schildert das Verhalten der Rauschbrandbacillen beim Meerschweinchen, ferner in Culturen und weist darauf hin, dafs dieselben auf festen Nährböden, Gelatine und Agar, sich überhaupt nicht rein cultiviren lassen. Der Rauschbrandbacillus wächst auch niemals bei Gegenwart von Luft, ist also exquisit anaërob; er gedeiht nur unter Wasserstoff, nicht aber unter Kohlensäure. Auch verliert die Cultur schnell an Virulenz. Die Bacillen färben sich mit den gebräuchlichen Anilinfarbstofflösungen ziemlich gleich gut; besonders intensiv werden dabei die an den Enden oder in der Mitte liegenden glänzenden Körper gefärbt, welche sich also hierdurch von den meisten bis jetzt bekannten Bacillensporen sehr erheblich unterscheiden. — Derselbe[2]) berichtete ferner über den *Tetanuserreger*. Er beschreibt die Isolirung der Tetanusbacillen aus dem Wundeiter eines an Tetanus gestorbenen Menschen. Diese Tetanusbacillen sind obligate Anaëroben, sie gedeihen nur unter Luftabschlufs, ferner in einer Wasserstoffatmosphäre, nicht aber unter Kohlensäure. Sie wachsen im gewöhnlichen, peptonhaltigen, schwach alkalischen Agar-Agar wie in Nährgelatine, verflüssigen letztere allmählich unter Gasbildung und gedeihen besonders gut, wenn der Nährboden 1,5 bis 2 Proc. Traubenzucker enthält. Auch Bouillon (unter Durchleiten von Wasserstoff) ist für sie ein guter Nährboden. Die Culturen besitzen

[1]) Chem. Centr. 1889a, 752 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 600 (Ausz.).

einen widerlichen Geruch und verlieren bei der Fortzüchtung ihre Virulenz nicht. Die günstigsten Temperaturen für ihr Gedeihen sind 36 bis 38°, unter 16° wachsen die Bacillen nicht mehr. Ihre Sporen sind rund, dicker als der Bacillenfaden und sitzen an einem Ende des Bacillus, so dafs derselbe im sporenhaltigen Zustande ein borstenförmiges Aussehen erhält. Sie sind gegen Hitze ziemlich widerstandsfähig, ertragen im feuchten Zustande eine Temperatur von 80° eine Stunde lang, gehen aber nach fünf Minuten im Dampfapparate zu Grunde. Sporenhaltige Seidenfäden zehn Stunden lang in fünfprocentige Carbolsäure eingetaucht, wirken noch virulent, erst nach 15 Stunden waren die Sporen getödtet; in fünfprocentiger Carbolsäure mit 0,5procentiger Salzsäure sind dieselben erst nach fünf Stunden todt. Ebenso verlieren sie ihre Virulenz, wenn sie über 30 Minuten in 1 pro Mille Sublimatlösung mit 0,5procentiger Salzsäure, oder über drei Stunden lang in 1 pro Mille Sublimatlösung gelegt werden. Sporenhaltige Culturen, welche man an Seidenfäden angetrocknet und dann einige Tage im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure, später an der Luft aufbewahrt hatte, waren noch nach Monaten virulent, und ebenso verhielten sich Sporen, welche mit sterilisirter Erde gemischt worden waren. Die Tetanusbacillen besitzen eine schwache, aber deutliche Eigenbewegung. Um einen sicheren Impferfolg zu erzielen, bedarf es nicht der Beihülfe von Fremdkörpern, wie Watte etc. Es scheint, als ob die Bacillen im Thierkörper wieder sehr schnell verschwinden, nachdem sie in Reincultur verimpft wurden; trotzdem veranlassen sie bei den Versuchsthieren ganz typischen Tetanus.

Behring[1]) veröffentlichte Beiträge zur *Aetiologie* des *Milzbrandes.* Er fand, dafs in einer Bouillon, welche bei schwach saurer Reaction Sporenbildung gestattet, durch Zusatz von Säuren bis zu einem Gehalt = 1,25 ccm Normalsäure in 100 ccm und von Alkalien bis zu 3 ccm Normallauge in 100 ccm die Sporenbildung nicht beeinträchtigt, durch einige Mittel sogar gefördert wird. Vermehrt man aber den Zusatz dieser Mittel, so wird die

[1]) Chem. Centr. 1889a, 752 (Ausz.).

Sporenbildung nach und nach verhindert. Dasselbe ist auch be einer Reihe wirksamer Antiseptica der Fall. Behring such nun den Beweis zu führen, dafs die Kohlensäure es ist, welch im Blutserum die Sporenbildung bei Beobachtung im hohle Objectträger verhindert. Schliefslich werden noch Beobachtunge über einige Verschiedenheiten des Wachsthums bei Milzbran von verschiedener Herkunft und ungleicher Virulenz mitgetheil

Pfeiffer[1]) berichtete über einen neuen *Kapselbacillus*. I der Bauchhöhle eines spontan gestorbenen Meerschweinchen fand sich ein eiterartiges Exsudat, welches die Reincultur eine charakteristisch geformten Bacillus vorstellte, der auch im Blut des Thieres vorhanden war. Der dicke plumpe Bacillus liegt i ovalen Kapseln; fadenförmig an einander gereihte Bacillen habe eine gemeinschaftliche Kapsel. Durch Tinction mit heifse wässerigen Fuchsin- oder Gentianaviolettlösungen färben sich d Kapseln so intensiv, dafs sie die Bacillen verdecken. Durch vo sichtige Entfärbung mit verdünnter Essigsäure erhält man sel instructive Bilder. Der Bac. capsul. läfst sich in allen bekannte Nährböden cultiviren und ist stark pathogen.

A. Frick[2]) veröffentlichte *bacteriologische Mittheilungen* üb das *grüne Sputum* und über *die grünen Farbstoff producirend Bacillen*. Er fand die Ursache der Färbung der von Ihm beo achteten grünen Sputa in einem Bacillus, der wahrscheinlich m den von Rosenbach als Vibrionen bezeichneten Gebilden ide tisch ist. Der Bacillus ist schlank und dünn, mit etwas abg rundeten Enden, beweglich, wächst auf Gelatine und ist stren aërob. In Bouillon wächst er sehr gut und erzeugt auf d Oberfläche derselben eine dünne Rahmhaut von perlgrau Farbe; schüttelt man die Nährflüssigkeit wiederholt, so nimmt s eine intensiv grüne Färbung an. Agarculturen gedeihen a üppigsten bei 20 bis 25°, wobei auch die Farbstoffbildung a besten vor sich geht; bei 30 bis 40° ist das Wachsthum schlechte Auf Agarculturen wachsen die Bacillen nicht zu Fäden aus. A Kartoffeln erzeugt der Bacillus eine nufsbraune geléeartige Au

[1]) Chem. Centr. 1889a, 752 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 799 (Ausz.).

lagerung mit schmutzig violetter Umgebung; untersucht man diesen Beleg im hängenden Tropfen, so beobachtet man lange Fäden, die sich schlangenartig bewegen. Auf Milch geimpft, wird diese zuerst coagulirt, das Coagulum verschwindet nach einigen Tagen, die Molke wird gelblich, sauer und enthält nun Pepton. Alte Culturen auf Milch verleihen der Flüssigkeit und namentlich den darauf schwimmenden Caseïnflocken eine gelblichgrüne Färbung. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in Wasser, namentlich in stark alkalischem Wasser, worin seine grüne Farbe am intensivsten auftritt. Säuren zerstören den Farbstoff, Alkalien bringen ihn wieder hervor. Der Farbstoff konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Auf Cohn'scher Nährlösung allein und mit Zusatz von Ammoniumtartrat, Stärke, Milch-, Rohr-, Traubenzucker, Harnstoff bildet der Bacillus keinen oder nur Spuren von Farbstoff und zeigt nur spärliches Wachsthum, selbst wenn diesen Lösungen etwas Agar oder Gelatine zugesetzt worden war. Daraus geht hervor, dafs der Bacillus wachsen kann, ohne den grünen Farbstoff zu erzeugen. Bei diesen Versuchen fanden weder diastatische, noch invertirende Wirkungen statt, nur Milchzucker wurde bei Milchkulturen in Milchsäure übergeführt.

G. F. Dowdeswell[1]) beschreibt eine *neue chromogene Bacterienart*, *Bacterium rosaceum metalloïdes*. Die Bacterienart, welche ein dem Magentaroth ähnliches Pigment von fuchsinähnlichem Glanze erzeugt, entwickelt diesen Farbstoff am besten auf gekochten Kartoffeln, weniger auf anderen festen Nährmedien; in flüssigen Nährmedien bildet sich gewöhnlich kein Farbstoff, oder derselbe ist sehr blafs und auf einzelne Punkte der flüssigen Masse beschränkt. Dagegen ist das Bacterium in diesen Medien beweglich und erreicht gröfsere Dimensionen als auf festen Böden. Pathogene Eigenschaften besitzen die Bacterien nicht.

K. B. Lehmann[2]) veröffentlichte Studien über *Bacterium phosphorescens Fischer* nach gemeinsam mit Tollhausen ange-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 463 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 463 (Ausz.).

stellten Beobachtungen. Er beschreibt die Lebensbedingu des Bacteriums und hebt hervor, daſs der Bacillus bei Sa stoffabschluſs immer, bei Sauerstoffgegenwart manchmal, ohn leuchten, wächst. Das Leuchten tritt intracelluär und nu Lebensäuſserung der Bacterien auf. Nur so lange letztere le kräftig, ungelähmt, nicht in Erstarrung u. s. f. zugegen sind ein Leuchten möglich. Für die Photogentheorie, nach de Bacterien durch ihren Stoffwechsel eine das Leuchten he rufende Substanz erzeugen, spricht keiner der von Lehm ausgeführten Versuche. Schlieſslich wurden noch Versuche die Einwirkung von Giften auf die Leuchtbacterien gemacht zu sehen, nach welcher Zeit das Leuchten dadurch verni wurde. Pathogene Eigenschaften besitzen die Leuchtbac nicht.

J. Schrank[1]) veröffentlichte Untersuchungen *über de Hühnerei die stinkende Fäulniſs hervorrufenden Bacillus.* Ei und Dotter von frischen, normalen Hühnereiern sind stets von Mikroorganismen. Ist die Eischale nicht mehr intact können durch die porösen kalkigen Theile derselben Mikro nismen leicht eindringen. Die Fäulniſsbacterien dringen d beschädigte Eischalen ein und sind nicht von Haus aus d vorhanden. Impfungen mit Mikrococcus prodig., dem Bacillus blauen Milch, Heubacillus, Kartoffelbacillus, Bac. megaster dem Wurzelbacillus und Bac. pyocyaneus brachten nie Fäu hervor. Wurden dagegen frische Eier mit menschlichen F massen, mit faulem Fleisch, Proteus vulgaris oder mirabilis, lich mit dem Inhalte von in stinkender Fäulniſs begriffenen E geimpft, so zeigten sie bei Bruttemperatur nach 2 bis 3 T stinkende Fäulniſs unter Schwefelwasserstoffentwickelung. fasser konnte zwei Arten von Bacillen rein züchten, von de der eine Bacillus fluorescens putidus ist, der andere Schwefelwasserstoff entwickelnde Art darstellt, welche als Abart des *Proteus vulgaris* und als die eigentliche Ursache stinkenden Fäulniſs des Eies anzusehen ist.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 463 (Ausz.).

Die Arbeit von S. Winogradsky[1]) über *Schwefelbacterien* ist bereits im vorigen Bericht[2]) besprochen worden.

Th. W. Engelmann[3]) machte Mitteilungen über *Purpurbacterien* und *ihre Beziehungen zum Lichte.* Der Einfluſs des Lichtes auf die Bewegung der Purpurbacterien ist ein sehr mannigfacher und besteht im Wesentlichen in deren Anwachsen mit Vermehrung der Lichtintensität und umgekehrt. Namentlich überraschend ist die als Schreckbewegung bezeichnete Wirkung. Bei plötzlicher Abnahme der Lichtstärke schieſsen nämlich die freischwimmenden Formen plötzlich unter entgegengesetzter Rotation des Körpers eine Strecke weit rückwärts, so daſs eine scharf umschriebene, constant beleuchtete Stelle in einem übrigens vollkommen dunklen Tropfen wie eine Falle auf die Purpurbacterien wirkt. Diese können wohl hinein, da die plötzliche Steigerung der Lichtstärke beim Ueberschreiten der Grenze von auſsen nach innen nur fördernd auf die Vorwärtsbewegung wirkt; hinaus aber können sie nicht, da die plötzliche Helligkeitsabnahme beim Ueberschreiten der Grenze von innen nach auſsen sofort Schreckbewegung veranlaſst, welche die Bacterien wieder in das beleuchtete Feld zurückführt. Es gewährt dies die Möglichkeit, sie zu fixiren, wenn man sie durch kurzes Eintauchen in die Gasflamme tödtet und dann in loco mit Farbstoffen färbt. Die Purpurbacterien unterscheiden auch verschiedene Wellenlängen, und zwar nicht nur sämmtliche für unser Auge als Licht wahrnehmbaren Strahlen, sondern auch gewisse für uns unsichtbare ultrarothe Strahlen, und diese sogar besonders scharf. Es häufen sich nämlich die beweglichen Formen ganz vorzugsweise im Ultraroth zwischen λ 0,90 und 0,80 μ an, demnächst an einigen Stellen im sichtbaren Theile des Spectrums, welche sehr genau mit den Absorptionsbanden des Bacteriopurpurins übereinstimmen. Durch ein besonderes Verfahren konnte sich Engelmann davon überzeugen, daſs auch im unsichtbaren ultravioletten Theile Proportionalität zwischen Absorption und physio-

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 205. — [2]) JB. f. 1888, 2501 f. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 80 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 127.

logischer Wirkung besteht. Diese weitgehende Proportionalität zwischen Absorption und photokinetischer Wirkung weist entschieden auf die der Kohlensäurezerlegung chromophyllhaltiger Pflanzen entsprechenden Processe als primäre *Lichtwirkung* hin, und in der That liefs sich Sauerstoffabscheidung der Purpurbacterien im Lichte nachweisen. Dieselben treten somit in den Kreis der nach Art der grünen Gewächse assimilirenden Organismen ein. Das Bacteriopurpurin ist ein ächtes Chlorophyll, indem es in ihm absorbirte actuelle Energie des Lichtes in potentielle chemische Energie verwandelt, und zwar liefs sich zeigen, dafs verschiedenfarbiges Licht um so stärker sauerstoffentwickelnd wirkt, je mehr es durch die Purpurbacterien absorbirt wird. Diese Thatsachen liefern einen neuen Beweis dafür, dafs das Vermögen, im Lichte Sauerstoff zu entwickeln, nicht die specifische Fähigkeit eines bestimmten Farbstoffes ist. Wenn man anfangs vielleicht noch hätte vermuthen können, dafs das Bacteriopurpurin beigemischten Chlorophyllspuren seine assimilatorische Wirkung verdanke, so erweist sich dies jetzt unhaltbar. Chlorophyll ist im ultrarothen Lichte nach allen Erfahrungen absolut unwirksam, Bacteriopurpurin darin gerade am wirksamsten. Umgekehrt verhalten sich beide gegen rothes Licht zwischen *B* und *C*. Das Spectrum des Bacteriopurpurins zeigt dann auch keine Spur des für Chlorophyll charakteristischen Bandes im Roth. Die Versuche beweisen weiter, dafs der bisher für streng richtig gehaltene Satz: die *Sauerstoffausscheidung* aller *Pflanzen* sei an die Einwirkung der sichtbaren Strahlen gebunden, unrichtig ist. Es konnte immer nur als Zufall gelten, dafs die Grenzen der Schwingungsdauer für die auf das menschliche Auge als Licht wirkenden Strahlen ungefähr dieselben sind, wie für die Strahlen, welche in chlorophyllhaltigen Pflanzen Kohlensäure zerlegen. Ein innerer, aus der Natur des Lichtes oder der physiologisch-chemischen Processe abzuleitender Grund für diese Uebereinstimmung war und ist nicht nachweisbar. Durch die Versuche an Purpurbacterien ist thatsächlich bewiesen, dafs auch die dunklen Strahlen Sauerstoff entwickelnd, assimilatorisch zu wirken vermögen. Jedenfalls wird man sich nicht mehr wundern dürfen,

wenn farblose Formen gefunden werden, welche im Dunklen Kohlenstoff assimiliren und Sauerstoff entwickeln. In der That haben ganz neuerdings Hueppe und Heräus nachgewiesen, dafs gewisse farblose Bacterien im Dunkeln aus kohlensaurem Ammoniak ein der Cellulose sehr nahestehendes Kohlenhydrat herzustellen vermögen.

V. Bovet[1]) untersuchte die chemische Zusammensetzung der Bacillen des *Erythema nodosum.* Zu dem Ende wurde eine Massencultur der Stäbchen des Erythema nodosum auf Pepton-Glycerin-Bouillon erzeugt, die so erhaltenen Bacillen von der Nährlösung abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gewaschen und schliefslich bei 110° getrocknet. Die so getrockneten Bacterien wurden zuerst mit Aether, dann mit Alkohol extrahirt, und der in beiden Mitteln unlösliche Rückstand der Bacterien wurde verbrannt. Die Asche enthielt Phosphorsäure, Spuren von Chlor, sowie an Basen: Kalium, Calcium und Magnesium. Die Bacillen enthielten auch Schwefel. Nimmt man an, dafs der Stickstoff der mit Alkohol und Aether extrahirten Bacillen einzig und allein von Eiweifsstoffen herrührt und setzt den Stickstoffgehalt des Eiweifses auf 16 Proc. an, so würde die bei 110° getrocknete Leibessubstanz der Erythemstäbchen im Mittel ungefähr folgende procentuelle Zusammensetzung besitzen: 8,97 Proc. in Alkohol lösliche Stoffe, 1,99 Proc. nur in Aether lösliche Stoffe, 7,5 Proc. Asche, 64,2 Proc. Eiweifsstoffe, 17,34 Proc. Cellulose und sonstige stickstofffreie Substanzen. Der Alkoholextract der Bacillen, der eine gelbliche amorphe Masse bildete, wurde mit 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade digerirt, von dem ungelösten Fett filtrirt, auf ein kleines Volum eingedunstet und ebenso wie der Alkoholextract der eingedunsteten Nährlösung Meerschweinchen subcutan injicirt. Beide übten auf die Thiere keine giftigen Wirkungen aus. Allem Anschein nach bilden also die Erythemstäbchen im Gegensatze zu anderen pathogenen Bacterien keine giftigen Ptomaïne.

M. W. Beyerinck[2]) untersuchte die *Bacterien* der *Papi-*

[1]) Wien. Akad. Ber. (IIb) 97, 971. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 81 (Ausz.).

lionaceenknöllchen. Die sogenannten Bacteroïden entstehen a einer von aufsen in die Wurzel einwandernden Bacteriena welche Beyerinck Bacillus Radicicola nennt. Sie sind met morphe Bacterien, welche ihre Entwickelungsfähigkeit verlor haben und als geformte Eiweifskörperchen fungiren können. A Ende der Vegetationsperiode können sich die Knöllchen a zweierlei Weise verhalten: entweder sie verlieren durch norma Entleerung ihren Eiweifsvorrath oder sie fallen durch Bacterie überwucherung der Erschöpfung anheim. Im ersteren Fal werden die gesammten, zu Bacteroïden umgebildeten Bacteri entleert, und deren Eiweifs kommt den Pflanzen zu Nutze; i zweiten Falle bleiben mehr oder weniger Bacterien innerha der Zellen wachsthumsfähig und finden nachher in den Knöl chen Herde zu ihrer Erhaltung und Vermehrung. Die Knöllch entstehen in Folge einer Infection, die Bacterien der Knöllch lassen sich auf Gelatine cultiviren. Durch die Cultur d Knöllchenbacterien aus ziemlich viel Papilionaceen überzeug sich Derselbe, dafs es sich stets dabei nur um eine Bacterie species handelt. Es mufs jedoch hervorgehoben werden, dafs d aus verschiedenen Papilionaceenarten cultivirten Bacterien zw sehr ähnlich, jedoch nicht immer völlig identisch sind. Dies i besonders auffallend bei der ersten Cultur auf Gelatine von de den Knöllchen direct entlehnten Materiale. Es ist wahrschei lich, dafs es sich bei dieser Verschiedenheit des Culturresultat nur um Einflüsse handelt, welche den Bacterien durch die Näh pflanzen aufgeprägt werden. Von dem Gesichtspunkte der Ar einheit der Bacterien, welche sich in die Bacteroïden umwande ist natürlich die grofse Verschiedenheit in den letzteren um interessanter. Beyerinck hebt jedoch hervor, dafs Er b Seinen Culturen von allerlei Bacterien „zweiarmige" Bacteroïde so schön und wohl ausgebildet, wie in den vollkommensten Leg minosenknöllchen, sehr oft angetroffen habe. Als gutes Beispi in dieser Beziehung ist *Bacterium phosphorescens* zu nenne welche Art mit dem Bacillus Radicicola systematisch verwandt is und wobei in älteren Stäbchencolonien viele Kugel- und Gabe bacteroïden vorkommen. Eine reichliche Ernährung mit Kohle

hydraten und stickstoffhaltigen Nährstoffen spielt bei deren Entstehung die Hauptrolle. Beyerinck theilt nun ein neues Verfahren mit, um mikroskopisch kleine Quantitäten invertirender und diastatisch wirkender *Enzyme* nachzuweisen. Dasselbe beruht auf der Beobachtung, daſs Bacillus phosphorescens Hermes in einem Nährmedium, wovon das Leuchtmaterial verbraucht ist, aufs Neue zu leuchten beginnt, wenn Glycose, Galactose, Lävulose, Invertzucker oder Maltose zugegeben werden, während Saccharose, Milchzucker oder gelöste Stärke die photogene Function nicht beeinflussen. Bringt man also in eine dunkel gewordene Phosphorescenzcultur Rohrzucker oder gelöstes Amylum, so beobachtet man nichts, fügt man aber irgend einen Organismus hinzu, welcher Invertin resp. Diastase erzeugt, so beginnt das Leuchten nach kurzer Zeit aufs Neue. Die Papilionaceenknöllchen sind Bacteriencecidien, nützlich für die Nährpflanze, insoweit die normalen Bacteroïden als Eiweiſsvorrath fungiren, nützlich für die Bacterien, insoweit die zahlreichen, mit wachsthumstähigen Bacterien erfüllten Knöllchen bei deren Absterben als Herde für die Verbreitung der Bewohner fungiren müssen. Die Beantwortung der weiteren Frage, weshalb die *Papilionaceen* eben die Wurzelbacterien benutzen, um Eiweiſsvorräthe anzulegen, muſs in den Ernährungsbedingungen von *Bacillus Radicicola* gesucht werden. Wie besondere Versuche zeigten, kann dieser Organismus weder aus Ammoniaksalzen, noch aus Asparagin Salpeterbildung einleiten, noch auch lieſs sich die Bindung von freiem Stickstoff überzeugend nachweisen, obwohl die Möglichkeit einer sehr langsamen Bindung, welche erst nach Monaten merkbare Resultate erzeugen könnte, damit noch nicht widerlegt ist. Da die Untersuchungen ferner ergeben haben, daſs die ursprüngliche Infection nur zu einer ganz unbedeutenden Vermehrung der Körpersubstanz der Pflanze Veranlassung geben kann, und eine fortwährende Einwanderung von Bacillen in die Knöllchen, wie aus der Undurchdringlichkeit der Rinde zu schlieſsen ist, nicht stattfindet, da endlich an die directe Absorption gelöster Stickstoffverbindungen aus dem Boden durch die Knöllchen kaum gedacht werden kann, weil dieselben durch die collenchymatisch verdickte

Rinde eher darauf eingerichtet erscheinen, das Eindringen gelöster Stoffe aufzuhalten, so kann der Nutzen der Bacterien und Bacteroïden auch nicht in einer Stickstoffanhäufung auf Kosten von aufsen in die Knöllchen einwandernder Stoffe bestehen. Dagegen vermag Bacillus Radicicola im Gegensatze zu dem pflanzlichen Protoplasma auf Kosten von Asparagin ohne die Gegenwart von Kohlenhydraten üppig zu wachsen und Proteïnsubstanz zu bilden. In denjenigen Organen, wo das Licht nicht direct zur Bildung von Kohlenhydraten führen kann, wie in den Wurzeln, erscheint es nützlich, wenn das Protoplasma auch ohne die Mitwirkung des Lichtes Eiweifs bilden kann, was jedoch für das Protoplasma der höheren Pflanzen an sich unmöglich sein dürfte. Die so hoch organisirte Familie der Papilionaceen vermag nun dafür eine Bacterie zu verwenden, mit sehr wenig ausgesprochenen chemischen Eigenschaften, welche streng aërobisch ist und nicht gährt, keine Säuren, keine Amide, keine besonderen Oxydations- oder Reductionsproducte erzeugt, allein welche auf Kosten von Asparagin auch im Dunkeln sehr üppig wachsen, d. h. Eiweifs erzeugen und athmen kann. Das ist bei normaler Entleerung nützlich für die Nährpflanze, bei der Bacterienerschöpfung nützlich für Bacillus Radicicola.

A. Prazmowski[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Wurzelknöllchen der Leguminosen*. Für die Beantwortung der Frage, ob die Knöllchen normale Bildungen der Leguminosenwurzel sind, oder von aufsen durch Mitwirkung von Bacteroïden erzeugt werden, wurden zahlreiche Culturversuche mit Erbsen und Bohnen in Böden angestellt, welche durch Erhitzen sterilisirt worden waren und dann entweder in diesem Zustande verwendet wurden, oder nachdem sie mit einem wässerigen Auszuge desselben Bodens resp. mit zerriebenen Knöllchen inficirt worden waren. Das Ergebnifs war stets dasselbe. In allen Töpfen, welche nach der Sterilisirung inficirt worden waren, bildeten sich zahlreiche Knöllchen, in den nicht inficirten konnte nicht ein einziges gefunden werden. Es müssen also im Boden vor-

[1]) Chem. Centr. 1889a, 691 (Ausz.).

handene Infectionsorganismen die Bildung der Knöllchen hervorrufen. Weitere Versuche lehrten, dafs die Infection nur im jugendlichen Zustande der Wurzeln eintritt. Bei der mikroskopischen Untersuchung junger Knöllchen fand Prazmowski den Pilzhyphen ähnliche Fäden und beobachtete, dafs sie theils die Epidermis, theils die Wurzelhaare durchwachsend in das subepidermale Gewebe der Wurzel dringen. Es sind nicht getheilte, stark lichtbrechende Schläuche, deren Membran von verdichtetem Plasma gebildet wird. Bei Behandlung mit gewissen Reagentien bemerkt man, dafs sie mit äufserst kleinen, stabförmigen Körpern, den jugendlichen Bacteroïden, erfüllt sind. Sobald die Fäden in die tieferen Schichten der Rinde eingedrungen sind, beginnt die Bildung der Knöllchen und des Bacteroïdengewebes. Prazmowski stellt somit auf Grund dieser Ergebnisse die Knöllchen in die Reihe der *Pilzgallen (Mycodomatien).* Sie werden hervorgerufen durch einen von den Hyphenpilzen durch das Fehlen der Cellulosemembran unterschiedenen Pilzorganismus, der Aehnlichkeit mit den Schleimpilzen hat, aber durch seinen Bacteroïdengehalt von allen bekannten Gebilden abweicht.

Paltauf und Heider[1]) berichteten über den *Bacillus maïdis (Cuboni) und seine Beziehungen zur Pellagra.* Bekanntlich war von Cuboni[2]) ein Bacillus maïdis beschrieben, welcher im verdorbenen Mais vorkommt und sich auch regelmäfsig in den Fäces der Pellagroesen vorfinden sollte. Auf Grund Ihrer Untersuchungen können Dieselben das regelmäfsige Vorkommen des genannten Bacillus bei den Pellagroesen nicht bestätigen. Der Bacillus maïdis gehört zu den weit verbreiteten Kartoffelbacillen. Er ist, wie sich aus einer eingehenden Prüfung seiner biologischen Eigenschaften ergab, im Stande, im *Mais*mehl eine toxische, bei Mäusen narcotisch und lähmend wirkende Substanz zu erzeugen. Paltauf und Heider kommen demnach zu dem Schlusse, dafs die Pellagra keine mycotisch-parasitäre Krankheit (auch keine intestinale Mycose im Sinne Cuboni's) ist, sondern eine chronische Intoxicationskrankheit, welche durch Producte des verdorbenen Mais verursacht wird.

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 600 (Ausz.). — [2]) In den JB. nicht übergegangen.

S. Arloing[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über die allgemeinen Wirkungen der durch den *Bacillus heminecrobiophilus* in natürlichen und künstlichen *Nährmitteln* gebildeten Producte und die durch denselben in den Culturen abgesonderten *Diastasen*, deren Resultate folgende sind: Der Bacillus heminecrobiophilus erzeugt Producte, welche, wenn sie sich im Blute anhäufen, den Tod des mit dem Bacillus geimpften Thieres herbeiführen können. Diese Producte sind fieber- und erbrechenerregend und sind wirksamer, wenn sie von dem Bacillus in Culturbouillon, als wenn sie von ihm in einem lebenden Organe erzeugt sind. Sie sind in Alkohol theilweise löslich resp. theilweise unlöslich und ihre giftigen Eigenschaften verdanken sie den in Alkohol unlöslichen Producten. Diese in Alkohol unlöslichen Producte der Culturen des Bacillus heminecrobiophilus vermögen das Blutfibrin zu lösen und dasselbe in Pepton umzuwandeln, Rohrzucker zu invertiren, Stärke zu saccharificiren, emulsiv und zerstörend auf Fette zu wirken. Sie enthalten hiernach nicht eine, sondern mehrere Diastasen, und es gelang nach der von Danilewski[2]) für die Trennung der Fermente des Pankreassaftes gegebenen Vorschrift, das emulsive und albuminoïde Ferment zu isoliren. Das saccharificirende und invertirende Ferment können wahrscheinlich ebenso, wie die beiden anderen, getrennt werden.

L. Manfredi, G. Boccardi und G. v. Japelli[3]) veröffentlichten eine Untersuchung über *invertirende Fermente im thierischen Organismus*. Als Fehlerquellen der bisher vorliegenden Untersuchungen über die invertirenden Substanzen des Magens fanden die Verfasser die constante Verunreinigung des käuflichen Rohrzuckers, der zu den Versuchen diente, mit kleinen Mengen reducirender Zuckerarten. Eine zweite und überaus wichtige Fehlerquelle ist die sogenannte Spontangährung, welche der Rohrzucker sowohl in Krystallform, als auch in Lösung unter dem Einflusse zahlreicher, aus der Luft stammender und mit Invertirungsvermögen ausgestatteter Keime erleidet. Dem-

---

1) Compt. rend. 108, 458; 109, 842. — 2) Vgl. die JB. f. 1880, 1033 ausgezogene Abhandlung. — 3) Chem. Centr. 1889b, 463 (Ausz.).

nach wurden von den Obigen nur die durch Erhitzen, Zusatz von Antisepticis und durch Filtration steril gemachten Lösungen von Rohrzucker verwendet. Schwieriger war dieses Postulat für die dem Darm entnommenen Secrete durchzuführen. Gestützt auf die Erfahrung, dafs das Invertin auch bei sehr niederer Temperatur noch energische Wirkung ausübt, wobei von einer Vermehrung und Wirksamkeit der Bacterien nicht mehr die Rede sein kann, liefsen Dieselben die zu prüfenden Lösungen bei niederer Temperatur einwirken. Im Magen, wo invertirende Bacterienarten fehlen, findet keinerlei Umwandlung des Rohrzuckers statt; der Darmsaft, der eine grofse Menge invertirender Bacterien enthält, besitzt dagegen intensives Invertirungsvermögen. Dasselbe entstammt beim Kaninchen ausschliefslich den Mikroorganismen, die Schleimhaut nimmt daran keinen Antheil. Beim Hunde liefs sich zwar die Möglichkeit, dafs auch die Schleimhaut an der Production des Invertins betheiligt sei, nicht ganz ausschliefsen, wahrscheinlich entsteht jedoch auch hier das Invertin auf dieselbe Weise. In anderen Secreten und Organen, speciell der Leber, ist das Ferment nicht enthalten. Die wässerigen Aufgüsse aller Organe (mit Ausnahme der Magenschleimhaut) sowie sämmtliche Secrete können, wenn sie längere Zeit hindurch an der Luft gestanden und darin invertirende Bacterien sich entwickelt haben, Rohrzucker in Traubenzucker umwandeln.

O. Kellner, Y. Mori und M. Nagaoka[1]) veröffentlichten *Beiträge zur Kenntnifs der invertirenden Fermente* in einer Untersuchung über das *Koji*, welches eine in Japan und China bei der Bereitung des Reisweins und Alkohols, sowie mehrerer gegohrener Nahrungs- und Genufsmittel benutzte, eigenthümliche, stärkeumbildende Substanz ist. Das Koji besteht aus gedämpftem, von der Kleie befreitem Reis, auf welchem durch künstliche Aussaat von Sporen eines bisher noch nicht genügend charakterisirten Pilzes, der nach Untersuchungen von Ahlburg zu dem Genus Eurotium Link gehört und eine eigene, als *Eurotium Oryzae* bezeichnete Species bildet, ein schneeweifses, die ein-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **14**, 297.

zelnen Körner stark verfilzendes Mycel zur Entwickelung gebracht wird. Für manche Zwecke, z. B. zur Bereitung von Alkohol, wird Gerste an Stelle des Reises verwendet. Die Verfasser untersuchten zuerst die quantitativen Veränderungen, welche durch die Entwickelung eines Mycels in dem Substrat, Reis resp. Gerste, hervorgerufen werden, und fanden, dafs die Zersetzung, welche durch die Kojibildung in dem Reis resp. in der Gerste hervorgerufen wird, hauptsächlich die vorhandenen Kohlenhydrate betrifft, von denen im Ganzen aus dem Reis 17,66 Proc., aus der Gerste 24,06 Proc. verschwunden sind, und ein anderer recht beträchtlicher Theil in Maltose, eine geringere Menge in Glucose übergeführt worden ist. Im Weiteren untersuchten Sie die invertirenden Eigenschaften des Koji des Näheren und fanden, dafs das *Koji* ein kräftig invertirendes Ferment enthält, welches Rohrzucker in Dextrose und Lävulose, Maltose in Dextrose und Stärke in Dextrin, Maltose und Dextrose verwandelt, wogegen Milchzucker und wahrscheinlich auch Inulin von demselben nicht verändert werden. Von der Diastase des Malzes ist daher das Koji-Ferment gänzlich verschieden und wahrscheinlich auch von dem Invertin der Bierhefe, welches zwar Rohrzucker mit Leichtigkeit invertirt, auf Dextrin und Maltose indessen nach Kjeldahl keine Wirkung äufsert. Die erneute Untersuchung der Wirksamkeit des Invertins im Vergleich zu der des Koji-Fermentes ergab denn auch, dafs beide Fermente bezüglich ihrer Wirkung auf *Rohrzucker* übereinstimmen. Milchzucker, Inulin, Maltose und Stärke bleiben unter dem Einflusse des Invertins unverändert, während die beiden letzteren *Kohlenhydrate* von dem Ferment des Koji hydratisirt werden. Unter den bis jetzt bekannten invertirenden Fermenten scheint also das des Koji die kräftigste Wirkung zu äufsern. Dieses Koji-Ferment wird vorläufig mit dem Namen *„Invertase“* bezeichnet. Weitere Versuche zeigten, dafs freie Milchsäure in Mengen von 0,1 Proc. und darüber die Wirkung der Invertase allmählich abschwächt, während nach einem anderen Versuche die geringe Menge von 0,05 Proc. Milchsäure einen günstigen Einflufs auf die Inversion ausübte. Schliefslich wurden noch Versuche angestellt, wie sich die Um-

wandlung gelöster Stärke durch Invertase in Gegenwart verschiedener Mengen Kochsalz verhält und gefunden, dafs die Invertase gegen Beimischungen von Kochsalz zu ihren Lösungen sehr empfindlich ist, dafs aber die saccharificirende Wirkung selbst durch die Gegenwart von 15 bis 20 Proc. Kochsalz nicht gänzlich aufgehoben wird.

A. Reychler[1]) veröffentlichte Untersuchungen über *künstliche Diastase*. Er fand, dafs, wenn man frisch bereiteten Weizen*kleber*, *Gluten*, bei einer Temperatur von 30 bis 40° mit einer sehr verdünnten Säure, wie Salzsäure, Kaliumdisulfit, Phosphorsäure, Alkalimonophosphate, Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure oder Milchsäure, digerirt, es leicht gelingt, nach wenigen Stunden beträchtliche Mengen des *Eiweifs*körpers zur opalescirenden Flüssigkeit zu lösen. Die so erhaltenen Lösungen zeigen unter Anderem folgende Eigenschaften: Die Lösung wird durch Kochen nicht coagulirt; durch wenige Tropfen äufserst verdünnter Kalilauge giebt sie einen Niederschlag, welcher durch einen sehr geringen Ueberschufs an Kalilauge wieder gelöst wird; die Lösung wird durch ein paar Volumina Alkohol geklärt, durch viel Alkohol jedoch in den meisten Fällen getrübt; Kaliumferrocyanür bewirkt einen in viel Essigsäure löslichen Niederschlag; Quecksilberchlorid scheint ohne Wirkung zu sein, obwohl eine geringe Trübung durch die Opalescenz der Lösung verdeckt werden könnte; mit Guajactinctur und Wasserstoffsuperoxyd entsteht eine intensive Blaufärbung, welche Reaction aber beim Kochen der Glutenlösung und beim Zusatz von zu viel Säure ausbleibt. Diese Glutenlösungen zeigen *diastatische* Wirkung und diese wird durch Kochen, sowie durch Alkalinität oder Anwesenheit von zu viel Säure vermindert oder ganz aufgehoben. Der Kleber aus 20 g Weizenmehl wurde einige Stunden mit 100 ccm einer Lösung von 1 g Kaliummonophosphat in 500 ccm Wasser digerirt und nach erfolgter Verflüssigung wurden 2 ccm des so erhaltenen Ferments mit einem Kleister von 2 g Stärke (zu 88 Proc.) in 250 ccm Wasser fünf Stunden auf 40 bis 50° erwärmt. Die so erhaltene Lösung

---

[1]) Ber. 1889, 414; Bull. soc. chim. [3] 1, 286.

war im Stande, 135 ccm alkalischer Kupferlösung (nach Soxh
zu reduciren. Ein gleich wirksames Ferment mit anderen Eiw
körpern (Albumin, Gelatine) zu bereiten, gelang nicht. Auch
den im *Weizenmehl* enthaltenen löslichen Eiweifsstoffen läfst
die Lintner'sche Diastasereaction[1]) hervorrufen und eine
wisse Saccharification bewirken; ein wenig Säure erhöht die dia
tische Kraft. Der mittelst saurem Kaliumphosphat erhal
Weizenmehlextract zeigt mit Wasserstoffsuperoxyd Blaufärb
und ebenso die Reaction mit Guajactinctur. Desgleichen läfst
in ungekeimter *Gerste* die diastatische Wirkung der löslic
Eiweifskörper nachweisen. Zusatz einer äufserst geringen Sä
menge erhöht die Umsetzung der Stärke um einige Proce
Eine zu grofse Quantität einer starken Mineralsäure hat (n
Bouchardat) einen nachtheiligen Einflufs auf die Verzuc
rung durch Malz. Auch die Selbstverzuckerung ungekei
Gerste kann dadurch gehemmt werden. Es ist daher in
meisten Fällen vorzuziehen, Essigsäure oder eine andere o
nische Säure anzuwenden. Auch ist es empfehlenswerth, n
gleich von Anfang die Verzuckerungstemperatur zu erreichen, s
dern längere Zeit auf 30 bis 40° vorzuwärmen. Es gelingt
die Lösung eines Theils des Klebers, ohne dafs eine allzu gr
Retrogradation des Fermentes durch Temperaturerhöhung
befürchten wäre. Die Saccharification der *Stärke* durch die
lichen Fermente vollzieht sich nicht ohne Schwierigkeiten;
Gerste geht sie ziemlich gut vor sich, nicht so gut bei Wei
und Mais; Kartoffelmehl wandelt sich leichter um, als Wei
stärke. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dafs beim K
mungsprocefs der Gerste und anderer Samen die Löslichk
und Fermentkraft eines Theils der Eiweifskörper durch ähnli
Reactionen bewirkt werde, wie beim Auflösen des Klebers
einer sehr verdünnten Säure. Schliefslich ergaben Versu
noch, dafs, wenn man die Glutenlösung gemeinsam mit Weiz
mehlextract auf Stärke wirken läfst, ein günstigeres Resultat
zielt wird, als wenn jedes allein für sich wirkte.

C. J. Lintner[2]) untersuchte das *diastatische Ferment*

[1]) JB. f. 1886, 1888. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 77 (Ausz.).

ungekeimten Weizens. Bekanntlich enthalten auch die ungekeimten Getreidesamen ein diastatisches Ferment, welches eine stark verzuckernde Wirkung besitzt, während seine stärkelösende Wirkung nur gering ist. Die Versuche ergaben, daſs im Weizen ein diastatisches Ferment vorkommt, welches gleich der Malzdiastase Stärke in Maltose umwandelt. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen war auffallender Weise keine Dextrose entstanden, wenn ein Dextrose bildendes Ferment im Weizen vorhanden war. Macht sich so bezüglich der Maltosebildung eine Uebereinstimmung im Verhalten des Weizenfermentes und der Malzdiastase bemerkbar, so besteht doch insofern ein bedeutender Unterschied, als ersteres Ferment nicht im Stande ist, Stärkekleister zu verflüssigen, abgesehen davon, daſs allem Anschein nach auch die Maltosebildung mit diesem anders verläuft. — Derselbe[1]) veröffentlichte ferner in Gemeinschaft mit F. Eckhardt weitere Mittheilungen über *Diastase.* Das diastatische Ferment des ungekeimten Getreides, namentlich der *Gerste* und des *Weizens*, ist von der Diastase des *Malzes* wohl zu unterscheiden. Ersteres besitzt bei Temperaturen über 35° eine verhältniſsmäſsig geringere Fermentationskraft als letztere. Bei Temperaturen unter 34° ist das Umgekehrte der Fall. Sein Lösungsvermögen für Stärke ist bei Weitem schwächer, als das der Diastase. Durch die Behandlung von Weizenmehl und Weizenkleber mit verdünnter Essigsäure etc. findet eine Fermentbildung statt. Diese Fermentbildung durch verdünnte Säuren darf nicht mit der Diastasebildung bei der Keimung verwechselt werden. Zur Erklärung der ersteren ist die Existenz eines Fermentogens oder Zymogens anzunehmen. Das Auftreten der Malzdiastase dürfte unstreitig an bei der Keimung sich abspielende, noch unbekannte chemische Processe gebunden sein. Die Reychler'schen[2]) Fermentlösungen sind in ihren Wirkungen den wässerigen Gersten- und Weizenauszügen zu vergleichen. In beiden Kategorien dürfte das gleiche diastatische Ferment enthalten sein. Um Verwechselungen vorzubeugen, dürfte es sich empfehlen, unter

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 895 (Ausz.). — [2]) Oben, S. 2287 f.

Diastase schlechthin nur die Malzdiastase zu verstehen und sonst von Gersten- und Weizendiastase zu sprechen. Eine neue Bezeichnung für das in der Natur wahrscheinlich am meisten verbreitete Ferment des nicht gekeimten Getreidesamens einzuführen, erscheint vorläufig nicht zweckmäſsig.

W. Ebstein[1]) untersuchte den *Einfluſs der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente.* Er suchte zu ermitteln, welchen Einfluſs schwache Säuren, namentlich Kohlensäure, sowie ferner Ruhe und Bewegung und endlich das Licht auf die Wirksamkeit der in verschiedenen Geweben und Organen vorhandenen saccharificirenden Fermente ausüben. Die mit diesen diastatischen Fermenten und Glycogenlösungen angestellten Versuche ergaben insbesondere, daſs auch die Kohlensäure einen hemmenden Einfluſs auf die Wirkung der saccharificirenden Drüsensecrete und die aus den Organen und Geweben des thierischen Organismus dargestellten diastatischen Fermente hat. Ferner ergab sich, daſs die in Rede stehenden diastatischen Fermente weit energischer wirken, wenn ihre kleinsten Theile durch Schütteln mit der Glycogenlösung in fortwährender Bewegung sind, als wenn die betreffenden Ferment- und Glycogenlösungen sich im Ruhezustande befinden, daſs aber der hemmende Einfluſs der Kohlensäure auf die Umsetzung des Glycogens auch beim Schütteln regelmäſsig und deutlich hervortritt. Im Gegensatze hierzu zeigte sich, daſs die nach der Dubrunfaut'schen[2]) Methode dargestellte Diastase bei Anwesenheit schwacher Säure und von Kohlensäure einen stärkeren Einfluſs auf die Umsetzung von Glycogenlösung hat. Zu den Versuchen mit diastatischen Fermenten des thierischen Organismus wurde benutzt die menschliche Mundflüssigkeit und das aus dieser, sowie aus der Speicheldrüse verschiedener Thiere dargestellte diastatische Ferment, ferner Pankreas- und Muskelglycerinextracte, sowie aus Nieren, Harn, Milz, Blut und der Schleimhaut des Magens gewonnene Fermente. Beiläufig wurde erwiesen, daſs das Eiweiſskörper peptonisirende *Papayotin* gleichfalls eine diastatische Wirkung

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1028 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1868, 799.

besitzt, welche ebenso durch den Einfluſs der Kohlensäure gehemmt werden kann, während Lösungen von trockenem Blut und Eiweiſs zwar eine diastatische Wirkung besitzen, welche letztere aber nicht durch Kohlensäure gehemmt wird. Entgast man Leberbrei durch Kochen desselben im luftverdünnten Raume, oder leitet man von Kohlensäure befreite Luft durch denselben, so wird die Umsetzung des darin befindlichen *Glycogens* beschleunigt, und namentlich ist dies der Fall, wenn der Leberbrei gleichzeitig durch einen Rührapparat in Bewegung gehalten wird. Walten nun ähnliche Verhältnisse, wie bei diesen Versuchen, auch im thierischen Organismus ob, so ist die Kohlensäure als Regulator für die Einwirkung der diastatischen Fermente auf das Glycogen anzusehen.

L. Lindet[1]) untersuchte die *Wirkung, welche die Maltose während der Saccharification auf die Diastase ausübt*, und fand die schon 1865 von Payen[2]) ausgesprochene Ansicht bestätigt, daſs die Anhäufung an gebildeter Maltose auf die Saccharification der Stärke durch Diastase hemmend einwirkt und die Diastase hindert, das gebildete Dextrin weiter anzugreifen und in Maltose umzuwandeln, daſs aber in dem Maſse, als die Maltose verschwindet (durch Vergährung zu Alkohol und Kohlensäure), die Diastase ihre saccharificirende Wirkung auf die Dextrine wieder aufnimmt. Die Versuche wurden derart angestellt, daſs aus Maischen, welche durch Diastase saccharificirt waren, die Maltose vermittelst Phenylhydrazins in Gestalt von unlöslichem Phenylmaltosazon in verschiedener Weise ausgefällt wurde, und es zeigte sich stets, daſs nach der Entfernung der Maltose in Gestalt der unlöslichen Phenylhydrazinverbindung die Diastase ihre saccharificirende Wirkung auf die Dextrine wieder aufnahm, die Anhäufung an Maltose also die Ursache des Aufhörens der Saccharafication war.

N. Krawkow[3]) veröffentlichte eine Notiz über *nichtorganisirte Fermente*. Er fand in Uebereinstimmung mit Chittenden

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 425; Compt. rend. 108, 453. — [2]) Vgl. auch JB. f. 1866, 662 u. f. 1868, 799. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 484 (Ausz.).

und Cummins[1]), dafs die Wirkung der Diastase auf Stärke verhindert wird, wenn die Fermentlösung 0,0001 Proc. einer starken Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) oder 0,001 Proc. einer schwachen Säure (Essigsäure, Milchsäure) enthält. Neutralisation der Säure ruft die Fermentwirkung nicht wieder hervor. Ein Zusatz von Salzen verzögert die Reaction. Durch vorherigen Zusatz von Eiweifs kann man das Ferment vor der Wirkung der Säuren schützen. Diastase diffundirt schneller als die anderen Stärke umwandelnden Fermente.

E. G. Johnson[2]) veröffentlichte Studien über das *Vorkommen des Labfermentes im Magen des Menschen unter pathologischen Verhältnissen.* Er bediente sich zum Nachweise des Labfermentes folgender Methode: Der filtrirte Magensaft wurde neutralisirt, 2 ccm davon zu 10 ccm neutralisirter, amphoter reagirender Milch zugesetzt, auf 36 bis 40° erwärmt und die zum Gerinnen nöthige Zeit beobachtet. Nach vollendeter Coagulation wurde das ausgeprefste Serum mittelst Eisenchloridcarbolsäure auf frei gewordene Milchsäure untersucht, die ja ihrerseits die Coagulation bedingt haben konnte. Der Caseïnniederschlag hat ein verschiedenes Aussehen, je nachdem er mittelst Labferment oder durch Milchsäure erzeugt worden ist. Die von Johnson erhaltenen Resultate sind folgende: Das Labferment ist ein constantes Product der Drüsenthätigkeit des Magens und findet sich im Magensaft in jedem Stadium des Verdauungsprocesses vor, aufser im Magensaft des Krebskranken. Es kommt bei Hypersecretion des Magensaftes auch Morgens im nüchternen Magen vor, nachdem Abends zuvor derselbe ausgespült und ihm keine neue Nahrung zugeführt worden ist. Ein directer Zusammenhang zwischen der Menge freier Salzsäure im Magensaft und dem Labgehalt desselben scheint nicht zu existiren. Das Labferment geht nicht in den Harn über, wird durch überschüssiges Alkali leicht zerstört, sowie unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht von den Fäces abgeschieden. Gekochte Milch scheint durch das Labferment etwas langsamer zu gerinnen als frische: bei der

---

[1]) JB. f. 1885, 1836 f. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 693 (Ausz.).

dadurch veranlafsten Coagulation verbleibt die Reaction neutral, Milchsäure ist nicht vorhanden.

M. W. Beyerinck[1]) veröffentlichte Studien über *Lactase*. Lactase ist dasjenige Enzym, welches durch die Milchzucker vergährenden Hefearten erzeugt wird. Solche Hefen sind der *Saccharomyces Kefir* und *Tyrocola*. Die erstere besteht aus stäbchenartigen Milchsäurebacterien, welche nach Klein Bacillus caucasicus benannt werden können, und einer Hefeart, welche nicht Saccharomyces cerevisiae ist, da diese nicht Milchzucker vergähren kann. Dies vermag die *Kefirhefe* zu thun, und zwar wird das Wachsthum durch Bernsteinsäure und Alkohol gefördert. Auch sind die Formen der Bier- und Kefirhefe verschieden. Letztere bildet auf Nährgelatine (mit 7 Proc. Malzextract versetzte Gelatine) wenig charakteristische Colonien, die am Rande buchtig sind, ohne die eigenthümliche Mycelbildung, woran die echten Pastorianushefen so leicht kenntlich sind. Die Form der Zellen der Kefirhefen ist eine sehr verschiedene (5 bis 6 μ, also nahezu halb so grofs wie Bierhefe). Die *Käsehefe* (*Saccharomyces Tyrocola*) ist ein regelmäfsiger Bewohner des Eidamer *Käses*. Beyerinck hält es für wahrscheinlich, dafs die Eigenschaften des Käses von dieser Hefeart beeinflufst werden, da der Säuregehalt desselben sehr wesentlich für seinen Geschmack ist, und die Säure aus dem Milchzucker entsteht, welcher durch Käsehefe vergohren werden kann. Die Colonien, sowie die Hefezellen an sich ähneln dem Saccharomyces minor und sind schneeweifs; die Zellen messen 3 bis 4 μ. Die Gährkraft ist gröfser als bei Saccharomyces Kefir, so dafs bei ca. 28° in gleicher Zeit mehr Alkohol und Kohlensäure entsteht durch Saccharomyces Tyrocola wie durch Kefir. Auch hier befindet sich die Lactase als invertirendes Enzym. Mischt man Fleischwasserpeptongelatine oder Fischpeptongelatine, nachdem sie mit 3 Proc. Chlornatrium versetzt ist, mit einer nicht zu geringen Menge leuchtenden Schleimes einer Gelatinecultur vom Photobacterium phosphorescens, so entsteht eine gleichmäfsig schön leuchtende

[1]) Chem. Centr. 1889b, 461 (Ausz.).

Schicht, durch die sich enzymatische Körper nachweisen lassen. Glycose und Galactose erhöhen die Leuchtkraft des genannten Leuchtbodens, sowie das Wachsthum der Bacterien. Zieht man neben einander auf die Oberfläche dieses Bodens Impfstriche von Kefirhefe, Käsehefe und Weinhefe (Saccharomyces ellipsoideus), so bleibt die Leuchtkraft der Leuchtbacterien in der Nähe der letzteren ungeschwächt, während um die Käse- und Kefirhefe schon mit unbewaffnetem Auge Wachsthum sichtbar wird, und die Leuchtkraft des Bodens zugenommen hat. Alkohol ist ohne Einfluſs auf das Photobacterium phosphorescens. Das Invertin der Weinhefe invertirt Milchzucker nicht, Kefir- und Käsehefe erzeugen ein Enzym, welches, da es Milchzucker allerdings invertirt, verschieden sein muſs vom Invertin. Dieses Enzym nennt Beyerinck *Lactase.* Ein Körnchen Rohrzucker in die Nachbarschaft des Impfstriches gebracht, fängt bald in Folge der Invertzuckerbildung zu leuchten an, während dies auf enzymfreiem Leuchtboden ausbleibt. Beyerinck stellte die Rohlactase dar, indem Er eine fünfprocentige Milchzuckerlösung mit Salzen und $^3/_4$ Proc. Asparagin vermittelst Kefirhefe vergähren lieſs, abfiltrirte und das Filtrat mit 88 procentigem Alkohol versetzte. Die so ausgeschiedene Rohlactase, mit Leuchtboden zusammengebracht, welcher Rohrzucker enthielt und mit den drei Hefen geimpft war, brachte Leuchtkraft von gleicher Stärke hervor, wie die beiden Hefen. Lactase spaltet also auch Rohrzucker; Maltose wird weder durch die Lactase, noch durch das Invertin in Glycose oder Invertzucker übergeführt und durch die beiden Hefen auch nicht vergohren.

A. Fick[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die *Wirkungsart der Gerinnungsfermente.* Die Wirkung der ungeformten hydrolytischen Fermente oder Enzyme denkt man sich bekanntlich so, daſs das Molekül des Fermentes mit einem Molekül des umzusetzenden Körpers in Wechselwirkung tritt, bei der eine Verbindung des Fermentradicals mit einem Radicale aus dem Moleküle jenes Körpers entsteht. Diese Verbindung ist aber nur

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 456 (Ausz.).

von kurz dauerndem Bestande, indem unter Mitwirkung von Wassermolekülen einerseits das Fermentmolekül als solches wieder hergestellt wird, und andererseits Hydratmoleküle der Radicale des umzusetzenden Körpers entstehen. Das Wesentliche an der Anschauung ist dies, dafs ein und dasselbe Fermentmolekül nach einander mit unzählig vielen Molekülen des umzusetzenden Körpers in Wechselwirkung tritt. Es ist heutzutage unzweifelhaft, dafs zwei Gerinnungsvorgänge, nämlich die Gerinnung des Blutes und der Milch, auch durch Fermentwirkung zu Stande kommen, und es entsteht die Frage, ob wir diese Vorgänge auf dasselbe Schema zu bringen haben, wie die Verflüssigung der Stärke durch Diastase etc., ob jedes Molekül des betreffenden Eiweifskörpers mindestens einmal mit einem Fermentmolekül zusammentreffen mufs. Bezüglich der *Milchgerinnung* durch Labwirkung glaubt Er das Gegentheil nachweisen zu können, so dafs dieser Vorgang als ein von der Verflüssigung des Eiweifses und der Stärke durch Fermente ganz wesentlich verschiedener Vorgang aufzufassen wäre. Hierfür spricht schon der Umstand, dafs die Milchgerinnung nach Zusatz von Labferment so zu sagen blitzschnell durch die ganze Masse erfolgt, wobei nicht daran zu denken ist, dafs in dieser kurzen Zeit die kleine zähe Labmasse sich so gleichmäfsig vertheilt haben sollte, dafs jedes Caseïnmolekül mit einem Fermentmolekül in Berührung gekommen wäre. Der Procefs mufs vielmehr, nachdem er irgendwo durch ein Fermentmolekül angeregt ist, sich von Caseïnmolekül zu Caseïnmolekül fortpflanzen, ohne dafs von Neuem Fermentmoleküle mitzuwirken brauchen. Auch folgender Versuch, bei welchem Milchtheile gerannen, zu welchem ganz sicher kein Fermentmolekül gedrungen sein konnte, ist überzeugend. Auf den Boden eines Reagensglases brachte Fick einige Tropfen eines Glycerinauszuges von der Schleimhaut des Kälbermagens und schichtete mit gröfster Vorsicht darüber eine die ganze Höhe des Glases einnehmende Milchmenge von 40°. Nach kaum einer Minute war regelmäfsig die ganze Milch bis oben hin geronnen. Daher ist nicht daran zu denken, dafs durch blofse Diffusion aus der zähen labhaltigen Flüssigkeit in einer Minute Ferment-

moleküle in alle Theile der überstehenden Milchschicht gedrungen sein sollten. Was hier von der Milchgerinnung durch Fermentwirkung gesagt ist, mufs ohne Zweifel auch für die Blutgerinnung gelten. Die Wirkungsart der Gerinnungsfermente ist also grundverschieden von der Wirkungsart der verflüssigenden Enzyme.

Die Untersuchung von E. Salkowski [1]) über das *eiweifslösende Ferment der Fäulnifsbacterien und seine Einwirkung auf Fibrin* ist auch an anderem Orte [2]) erschienen.

Catherine Schipiloff [3]) berichtete über Untersuchungen über *verdauungsfördernde Fermente*. Dieselben führten zu der wichtigen und allgemeinen Thatsache der energischen und schnellen Zerstörung der verschiedenen, dem Pflanzen- und Thierreiche angehörigen, oder durch niedere Organismen, wie die Bacterien, erzeugten, löslichen Fermente durch das Pepsin. Von Fermenten wurden hierbei untersucht: die Diastase der gekeimten Gerste, das Emulsin, das Papaïn, ein aus Bacterien extrahirtes Ferment, die Diastase des Speichels, das Labferment, das im Pankreassaft enthaltene diastatische Ferment, das Fettferment, das Albuminferment, das im Eingeweidesaft enthaltene diastatische Ferment, das inversive Ferment und das Ferment der aus den Nieren und der Leber extrahirten Albumine. Das Pepsin übt diese zerstörende Wirkung nicht in gleich schneller Weise auf alle Fermente aus, das Labferment setzt diesem Einflusse grofsen Widerstand entgegen, und wenn auch seine Zerstörung durch das Pepsin eine vollständige ist, so vollzieht sie sich in einer verhältnifsmäfsig viel längeren Zeit, wie die der übrigen Fermente, welche sehr schnell zerstört werden, wenn die Reactionsbedingungen für das Pepsin günstig sind. Eine Wirkung der löslichen Fermente findet umgekehrt dem Pepsin gegenüber nicht statt, dasselbe wird durch die Gegenwart der Fermente in der Verdauungsflüssigkeit in seiner Wirkung weder gehindert noch verzögert, und der schädliche Einflufs, welchen die Fermente,

---

[1]) JB. f. 1888, 2513 f. — [2]) Biederm. Centr. **18**, 202. — [3]) Arch. ph. nat. [3] **22**, 185 und 314.

die wie das Speichel- und Pankreasferment in alkalischer Lösung wirken, auf das Pepsin auszuüben scheinen, ist nicht der Wirkung der Fermente selbst, sondern der Alkalinität der Flüssigkeiten zuzuschreiben. Die zerstörende Wirkung, welche das *Pepsin* auf diese Fermente ausübt, ist dem Einflusse des peptischen Fermentes zuzuweisen und nicht der secundären Wirkung irgend welcher im Extract enthaltenen Substanz. Der Beweis hierfür wird durch die Thatsache geliefert, daſs man den Extract inactiv machen kann, indem man entweder das Ferment durch Aufkochen oder durch Zusatz einer Substanz tödtet, welche die Wirkung des Pepsins aufhebt. Das letztere leistet der Wirkung der verschiedenen Substanzen, welche den anderen Fermenten schädlich sind, starken Widerstand; es giebt aber einige Substanzen, welche im Stande sind, die Wirkung des Pepsins entweder gänzlich aufzuheben oder beträchtlich zu verzögern. Solche Substanzen sind die Galle und der wässerige Extract der Sarsaparillewurzel; sie üben auf dieses Ferment selbst eine schädliche Wirkung aus, sind aber ohne jegliche mechanische Wirkung auf die Verdauungsflüssigkeiten (Fällung, Coagulation, Deshydratation). Die Gallen der Thiere zeigen in der Energie ihrer Wirkung groſse Verschiedenheiten. In Bezug auf das Pepsin vom Schwein übt die Ochsengalle die stärkste Wirkung aus, dann kommt die Schweinegalle, die Hundegalle und schlieſslich die Kälbergalle. Die Wirkung der Galle auf die übrigen löslichen Fermente ist eine verschiedene, entweder begünstigt sie ihre Wirkung, wie beim Fettferment und dem Pankreatin (dieser günstige Einfluſs wird nur bei alkalischer Reaction ausgeübt, eine längere Berührung mit der sauren Galle tödtet diese Fermente), oder sie begünstigt ihre Wirkung nicht, wie beim Ferment der Brunner'schen Drüsen, aber sie schützt sie gegen die zerstörende Wirkung des Pepsins und der Säuren, z. B. die Diastasen der Gerste, des Speichels, des Pankreassaftes, des Eingeweidesaftes, das inversive Ferment, das Emulsin, das Labferment, das Ferment der Carica papaya; oder endlich, sie verhindert ihre Wirkung, wie beim Pepsin, dem Bacterienferment und dem Ferment der Nieren und der Leber. Die Galle endlich

verzögert die Erscheinungen der Zersetzung, welche unter dem Einfluſs des Pankreatins und der Bacterien bei der Verdauung des Albumins und des Fibrins statthaben. Was endlich dasjenige Ferment anlangt, welches durch die Brunner'schen Drüsen abgesondert wird, so ist es in der Art und den Bedingungen seiner Wirkungen dem peptonisirenden Ferment ähnlich. Es wirkt ausschlieſslich bei saurer Reaction auf Albuminsubstanzen. Von dem Pepsin unterscheidet es sich aber durch folgende Eigenschaften: Der wässerige Extract der Sarsaparillewurzel hindert seine Wirkung nicht; die Galle übt keinen seine Wirkung verlangsamenden Einfluſs aus, und endlich übt das Ferment der Brunner'schen Drüsen keine vernichtende Wirkung auf die löslichen Fermente aus.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

G. Th. Gerlach's[1]) Abhandlung über die von J. A. Groshans aufgefundenen *Densitätszahlen*[2]) kann für sich keine Berücksichtigung finden, da letztere im Capitel „Allgemeine Chemie" bereits früher (l. c.) behandelt worden sind.

Die Sammlung der *specifischen Gewichte wässeriger Lösungen* von Demselben[3]) kann gleichfalls nicht näher besprochen werden, da dieselbe sich auszüglich nicht wiedergeben läfst.

L. L. de Koninck[4]) machte Angaben über die Prüfung von *Reagentien*. — Behufs der Aufsuchung von *Manganhyperoxyd* im *Bleihyperoxyd*, in welchem es öfters vorkommt, genügt es nicht, die Probe mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, da diese die Manganverbindung nicht auflöst. Man mufs vielmehr das fragliche Bleihyperoxyd mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erwärmen, nach dem Erkalten Wasser und eine neue Portion des Hyperoxyds hinzusetzen und neuerdings erwärmen. Ist Mangan zugegen, so tritt nunmehr eine durch Bildung von Uebermangansäure bedingte Rothfärbung auf. — Im käuflichen, sogenannten reinen *Aether* kommen als Verunreinigungen namentlich *organische Schwefelverbindungen* vor, welche beim Verdunsten des Aethers als übelriechender Rück-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 290. — [2]) JB. f. 1888, 149; ferner JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 f.; f. 1885, 48 ff., 51 f. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 466. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 4.

stand hinterbleiben. Aufserdem findet sich im Aether freier *Schwefel* vor. Um letzteren zu entdecken, wird die Probe mit einem Tropfen reinen Quecksilbers geschüttelt. Ist sehr wenig freier Schwefel zugegen, so wird die Oberfläche des Metalles matt grau. Bei Gegenwart gröfserer Mengen freien Schwefels erscheint die ganze Flüssigkeit grau oder schwarz. — Um *Chloroform* zu prüfen, schüttelt man es mit einer kalten Lösung von Kaliumpermanganat in gesättigtem Barytwasser. Wenn das Chloroform Spuren von *Alkohol* enthält, so tritt nach wenigen Augenblicken eine Grünfärbung durch Bildung von Manganat auf. Alkoholfreies Chloroform giebt diese Reaction nicht.

C. Krauch[1]) sowie Ch. O. Curtmann[2]) handelten von der Prüfung der *Reagentien* auf Reinheit.

P. Lohmann[3]) besprach die an für gerichtliche Untersuchungen dienende *Reagentien* zu stellenden Anforderungen betreffs ihrer Reinheit.

A. J. Shilton[4]) fand *Glycerin* zur Conservirung von *Schwefelwasserstoffwasser* geeignet.

J. Kranzfeld[5]) machte auf das Vorkommen von *Eisenoxydul* enthaltendem *Schwefelcyankalium* aufmerksam, welches sich an der Luft durch Oxydation roth färbt. Zur Reinigung soll man das Präparat in verdünntem Alkohol lösen, etwas Schwefelammonium hinzufügen und das Filtrat zur Krystallisation eindampfen.

R. Bensemann[6]) hat Tabellen zur Berechnung von technischen *Analysen* zusammengestellt. Auf dieselben kann hier nur verwiesen werden.

Fr. Goppelsroeder[7]) besprach die Anwendung der *Capillarerscheinungen* in der *Analyse anorganischer Substanzen*, z. B. zum Nachweise sehr geringer Mengen von *Eisen* in natürlichen *Gewässern*. Hängt man in letztere Streifen von Papier, Baumwollen-, Leinen- oder Seidenzeug ein, so beobachtet man nach

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 338 (Ausz.). — [2]) Daselbst. — [3]) Daselbst, S. 697 (Ausz.). — [4]) Chem. News 60, 235. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 339 (Ausz.). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 87. — [7]) Chem. Centr. 1889b, 52 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1889, 609 (Ausz.).

24 Stunden hoch oben an den Streifen eine schmale, ockergelbe Zone, welche mit Ferrocyankalium die bekannte Eisenoxydreaction liefert. Die durch die *organischen Substanzen* der Gewässer hervorgebrachten ähnlichen Zonen lassen sich durch ihr passives Verhalten gegen Reagentien leicht von den durch einen Eisengehalt hervorgerufenen unterscheiden. — Derselbe handelte ferner von der Benutzung der *Capillaranalyse* in der *organischen Chemie*. So liefern die Lösungen von *Alkaloïden* oder ihren Salzen ziemlich hoch gelegene Zonen, welche durch Betupfen mit den geeigneten Reagentien geprüft werden können. Ebenso verhalten sich die verschiedenen *Gerbsäuren*. Namentlich ist aber die Capillaranalyse zur Prüfung von *Farbstoffen* und deren Gemischen geeignet, von welchen jeder sich durch das Auftreten einer besonderen Zone bemerkbar macht. Wurden die Farbstoffe auf Papier u. s. w. von einander geschieden, so konnte man die einzelnen Zonen entweder direct oder nach Auflösen der einzelnen Farbstoffe spectralanalytisch untersuchen. Die Capillaranalyse bietet eine grofse Empfindlichkeit dar. — Derselbe erörterte ferner die Anwendung der *Capillaranalyse* im Dienste der *hygiënischen*, *sanitätspolizeilichen* und *gerichtlichen Chemie*, so z. B. für die Untersuchung von *Wässern* auf *farbige Fabrikabgänge*, für den Nachweis von *Farbstoffen* in *Nahrungs-* und *Genufsmitteln*, für die Untersuchung von *Wein* und *Bier*. Ferner ist die Capillaranalyse anwendbar in der *pathologisch-chemischen Analyse*, z. B. zur Untersuchung von *Harnen*. Bei der *Pflanzenanalyse* lassen sich die einzelnen *Farbstoffe* durch jenes System von einander scheiden. Dies gelingt namentlich dann, wenn man die einzelnen Zonen von einander trennt und darauf die Auszüge einer jeden Zone nochmals der Capillaranalyse unterwirft. Goppelsroeder glaubt, dafs der auf diese Weise erbrachte Nachweis von *Chlorophyll* dem spectralanalytisch erhaltenen kaum nachstehe. — Bei Versuchen, welche bezweckten, das Emporsteigen von *Farbstoffen* in den *Pflanzen* zu untersuchen, und bei denen die letzteren mit den Wurzeln in die Farbstofflösungen getaucht und nach einiger Zeit in ihre verschiedenen Organe zerlegt wurden, ergab sich, dafs gewisse Farbstoffe bis zu den Blüthen gelangten, während

andere, wie z. B. *Methylenblau*, nicht weit über die Wurzel hinauf stiegen.

W. Thörner[1]) hat in ausführlicher Weise die Anwendung der Ettling-Hempel'schen[2]) *Bürette* für die *technische Gasanalyse*, sowie die dabei in Anwendung kommenden Nebenapparate, die Umrechnungstabellen und Seine eigenen Erfahrungen erörtert. Es wird in Betracht gezogen die Untersuchung von *Generatorgas*, *Wassergas*, *Leuchtgas*, *Feuergasen* u. s. w. Auch bei der Bestimmung und Untersuchung der im *Wasser* gelösten *Gase*, sowie bei der volumetrischen Bestimmung der *Kohlensäure* in der *Soda*, in *kohlensaurem Calcium*, *Mineralien* und überhaupt in kohlensäurehaltigen Substanzen, welche in der Kälte durch Säuren zersetzt werden, gelangt ebenfalls jene Bürette zur Anwendung. Das Gleiche gilt von der Bestimmung der in *Flüssigkeiten*, *Bier*, *Wein* u. s. w. gelösten *Kohlensäure* oder der in solchen Verbindungen befindlichen *Kohlensäure*, die sich nur in der Siedehitze völlig zersetzen lassen, sowie von der volumetrischen Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Eisen* und im *Stahl*. Thörner beschreibt die, auch in Zeichnungen vorgeführten *Apparate*, welche aufser obiger Bürette für die einzelnen Fälle dienen, und giebt eine Tabelle an zur Umrechnung der Volumprocente an *Kohlensäure* auf Gewichtsprocente der letzteren resp. auch von *Kohlenstoff*, welche von W. Hofmeister ausgearbeitet worden ist. Als Absperrflüssigkeit kann statt des Quecksilbers, bei raschem Arbeiten, Wasser dienen, welches zuvor einige Male mit stark kohlensäurehaltiger Luft geschüttelt worden ist. Besser ist es aber, das Wasser durch concentrirte Lösungen von Chlornatrium oder schwefelsaurem Natrium zu ersetzen.

N. Bunge[3]) wendet bei der *Gasanalyse* nach Bunsen zur Absorption von *Gasen Kaolinkugeln* an, welche aus einem Gemische von 3 Thln. Kaolin und 1 Thl. Rufs bereitet werden. Diese Kugeln können mit rauchender Schwefelsäure, Phosphorsäure, Lösungen von Kupferchlorid oder Pyrogallussäure und

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 641. — [2]) Vgl. namentlich JB. f. 1881, 1201 f. und f. 1882, 1270. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 457; Ber. (Ausz.) 1889, 209.

selbst mit geschmolzenem Chlorzinn oder Chromsäure durchtränkt werden.

Cl. Winkler[1]) hat ausgedehnte Beiträge zur *technischen Gasanalyse* geliefert. Es wird die Bestimmung des *Kohlenoxyds*, der *schweren Kohlenwasserstoffe* und des *Methans* behandelt.

E. Reichert[2]) handelte von der Anwenduug des *elektrolytischen Leitungsvermögens* zu quantitativen Bestimmungen. Solche nennt Er *rheometrische*. Wenn eine Lösung nur einen einzigen Elektrolyten enthält, so wird man, wenn zuvor zu jedem Procentgehalt das Leitungsvermögen ermittelt worden war, auch zu jedem Leitungsvermögen den entsprechenden Procentgehalt angeben können. Die Anwendung des erwähnten Princips empfiehlt sich namentlich für verdünnte Lösungen, sowie für solche, welche neben einem bekannten Elektrolyten einen Nichtelektrolyten enthalten, während in diesen Fällen die Kenntniſs des specifischen Gewichtes nicht zum Ziele führt. Derselbe beschreibt zunächst die erforderlichen Apparate, darauf die Ausführung der Bestimmungen des specifischen Leitungsvermögens und des specifischen Leitungswiderstandes der Substanzen. Sodann geht Er über zur Anwendung der Methode für die Untersuchung von *Zucker*, *Melasse* und *Trinkwasser*. Da in den Zuckerfabriken *Rohzucker* und Melasse vorwiegend auf ihre Gehalte an Zucker, Wasser, Asche und organischem Nichtzucker untersucht werden und da nur die Salze den Strom leiten, so kann man letztere mit der rheometrischen Methode bestimmen. Die Einzelheiten der Untersuchungen Desselben können hier nicht wiedergegeben werden. Was die rheometrische Untersuchung des Trinkwassers anbelangt, so soll dieselbe zur Bestimmung des *Gehaltes* des *Wassers* an *fixen Bestandtheilen* dienen. Er fand, daſs das specifische Leitungsvermögen eines Wassers annähernd proportional ist dem Gehalte an fixen Stoffen.

C. A. Kohn und J. Woodgate[3]) besprachen die Anwendung der *Elektrolyse* für quantitative Bestimmungen. *Antimon*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 269. — [2]) Daselbst, S. 1. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 256.

scheiden Sie aus der Lösung des Sulfosalzes ab, welche letztere durch Behandeln des Sulfides mit einer concentrirten Auflösung von möglichst polysulfidfreiem Kalium- oder Natriumsulfid vom spec. Gewicht 1,22 hergestellt wird. Ist diese Lösung gelb, so wird sie durch mäfsiges Erwärmen mit Wasserstoffhyperoxyd entfärbt. Wenn das Metall durch einen Strom abgeschieden wird, welcher in einer Minute 1,5 bis 2 ccm Knallgas liefert, so ist es von dunkelgrauer Farbe und haftet fest auf der Platinschale. *Zinn* scheiden Dieselben aus der Lösung des Ammoniumsulfosalzes durch einen Strom ab, welcher in der Minute 10 ccm Knallgas giebt. Aus dem Kalium- oder Natriumsulfosalze wird kein Zinn reducirt. Man kann das Zinn auch aus der Lösung des Zinnammoniumoxalates gewinnen. Behufs der Trennung von *Zinn* und *Antimon* wird das Gemisch der Sulfide in Natrium- oder Kaliumsulfid gelöst, die Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd oxydirt, Aetznatron hinzugefügt und nun das Antimon elektrolytisch gefällt. Die von diesem abgegossene Flüssigkeit wird filtrirt, um den Schwefel zu entfernen, sodann das Schwefelzinn durch verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen, geglüht und gewogen. Bei Gegenwart von *Arsen* wird das Gemisch der Sulfide mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gelöst und das Arsen nach der Destillationsmethode entfernt. Zur Bestimmung von *Eisen* und zur Trennung desselben von *Mangan* verwenden Dieselben die Methode von Clafsen[1]). Bei dieser Trennung bereitet Calcium Schwierigkeiten. Um *Eisen* und *Thonerde* zu trennen, elektrolysirt man die heifse Lösung der Salze nach Zusatz von Kalium- und Ammoniumoxalat durch einen Strom, welcher in der Minute 10 bis 12 ccm Gas giebt. Nur das Eisen scheidet sich ab. Behufs der Trennung von *Chrom* und *Eisen* wird die mit Kalium- und Ammoniumoxalat versetzte Lösung elektrolysirt, wobei nur Eisen ausfällt. Die abgegossene Flüssigkeit wird weiter elektrolysirt, um die Oxalsäure zu zersetzen, wonach man das Chromoxyd mit Ammoniak fällen kann. *Kobalt* und *Nickel* lassen sich aus den Lösungen der Doppelsalze mit Ammoniumoxalat oder

---

[1]) JB. f. 1888, 2547.

-sulfat elektrolytisch niederschlagen. Die elektrolytische Bestimmung des *Zinks* bietet Schwierigkeiten dar. Auch greift dieses Metall die Platinschale an. Ueberdies wird es bisweilen schwammig abgeschieden. Zur Trennung von *Eisen* und *Zink* läfst sich die Clafsen'sche Methode[1]) der Elektrolyse der Lösung der Doppeloxalate nur bei Anwesenheit von höchstens 1 Thl. Zink auf 3 Thle. Eisen anwenden. Um auch bei Gegenwart von mehr Zink brauchbare Resultate zu erhalten, machen Dieselben die oxydirte Lösung ammoniakalisch, damit das Eisen als Oxyd niederfalle, lösen dies in Salzsäure, verjagen den Ueberschufs der letzteren und elektrolysiren nach Zusatz von Kalium- und Ammoniumoxalat.

A. Braud[2]) machte Mittheilungen über die Anwendung von pyrophosphorsauren Doppelsalzen bei der Bestimmung und Trennung von *Metallen* durch *Elektrolyse*.

E. F. Smith und L. K. Frankel[3]) trennen *Cadmium* von *Kupfer* auf elektrolytischem Wege. Die Lösung soll 5,5 g Cyankalium in 200 ccm enthalten, der Strom 0,28 ccm Knallgas in der Minute entwickeln und die Operation 16 bis 20 Stunden dauern. Mit dem Cadmium, welches vollständig ausfällt, scheidet sich kein Kupfer ab. — Wenn eine Lösung von *schwefelsaurem* oder *salpetersaurem Mangan* elektrolysirt wird, so scheidet sich am positiven Pole *Manganoxyd* ab. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn überschüssiges *Schwefelcyankalium* zugegen ist. Es scheidet sich vielmehr alsdann metallisches *Mangan* als eine graulichweisse, dichte Masse am negativen Pole ab. War bereits Manganoxyd abgeschieden, so geht dies nach Zusatz des Sulfocyanides wieder in Lösung. Der Strom mufs bei der Abscheidung des metallischen Mangans ein schwacher sein. Letzteres oxydirt sich sehr leicht. *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen* und verschiedene andere *Metalle* scheiden sich unter dem Einflusse eines schwachen Stromes sehr schnell aus kalten, Rhodankalium enthaltenden Lösungen ab.

P. Kiesewetter[4]) hat eine gröfsere Anzahl von *Mineralien* auf *seltene Erden* und *Säuren* untersucht.

---

[1]) JB. f. 1881, 1151 f.; siehe auch JB. f. 1885, 1883. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 581. — [3]) Chem. News 60, 262. — [4]) Dissertation, München 1889.

Ross[1]) schlug die Anwendung von *Aluminiumblech* zur Hervorbringung von dickeren, und namentlich von dunklen Beschlägen bei der *Löthrohranalyse* vor, welche man nach Ihm auf Kohle nicht so wohl sehen kann. Der Beschreibung ist auch eine Abbildung nebst Erklärung beigefügt.

W. N. Hartley[2]) machte eine vorläufige Mittheilung über *Beschläge* von *Metalldämpfen* und ihre Verwendung in der chemischen Analyse. Die Metalldämpfe erzeugte Er durch Verbindung von Elektroden aus den zu prüfenden *Metallen* mit einem Inductionsapparate. Die *edlen* Metalle werden metallisch, die *unedlen* als Oxyde niedergeschlagen. Einige Metalle lassen sich nach diesem Verfahren noch in sehr geringen Spuren in Mischungen erkennen. So zeigt z. B. der Beschlag von *Silber*, welches $^1/_{100000}$ *Gold* enthält, rosarothe oder blaue Ringe, welche dem Golde eigen sind.

Die *fünfte jährliche Versammlung* der *Vereinigung officieller Agriculturchemiker*, welche in Washington im August 1888 stattfand, hat *officielle Methoden zur Analyse* aufgestellt[3]). Es wurde u. A. berücksichtigt die Musterziehung, sowie die Untersuchung der *Düngerarten*, um darin zu bestimmen: die Feuchtigkeit, die in Wasser lösliche, die in Ammoniumcitrat unlösliche, die darin lösliche und die gesammte *Phosphorsäure*, das *Kali* und den *Stickstoff*. Ferner kam in Betracht die Untersuchung der *Futtermittel*: Feuchtigkeit, Asche, Aetherextract, *Rohproteïn*, *Albuminoïd-Stickstoff* und *Rohfaser*. Des weiteren kam zur Sprache die Analyse von *Nahrungs-* und *Genufsmitteln (Butter*, *Milch*, sowie gegohrene Flüssigkeiten: *Wein* und *Bier)*.

L. L. de Koninck's[4]) Methode zur Entfernung geschmolzener Massen *(Schmelzen)* aus *Platintiegeln* ist schon im vorigen Jahre an anderer Stelle[5]) beschrieben worden.

H. Brunner[6]) schrieb eine Abhandlung von der Werthbestimmung der *Dachschiefer*.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 704 (Ausz.). — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **46**, 88. — [3]) Chem. News **59**, 68, 79, 89, 101, 111, 128, 138, 152. — [4]) Daselbst, S. 121. — [5]) JB. f. 1888, 2609. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 734 (Ausz.).

W. Minor[1]) empfiehlt die Anwendung von *Sauerstoff* bei *Veraschungen*. Bei der *Weinanalyse* läfst sich der Weinextract durch gelindes Glühen im Sauerstoffstrome schon in wenigen Minuten völlig veraschen. Namentlich ist dieses Verfahren zur Gewinnung der *Asche* von *Rohzuckern*, sowie überhaupt von Producten der *Zuckerfabrikation* fördernd, auch gegenüber der üblichen Veraschung nach Zusatz von Schwefelsäure, bei welcher letzteren Operation übrigens die Anwendung von Sauerstoff ebenfalls schneller zum Ziele führt. — Um den *Kohlenstoff* im *Roheisen* zu bestimmen, wird der durch Kupfersulfat oder Kupferchlorid abgeschiedene Kohlenstoff nebst dem Asbestfilter bei 120° in einem Platintiegel getrocknet, sodann das Ganze gewogen, darauf der Kohlenstoff im Sauerstoffstrome verbrannt, was ziemlich rasch geschieht, und der Rückstand wiederum gewogen. — Bei der Bestimmung von *Schwefel* oder *Schwefelsäure* in Form von schwefelsaurem Baryum wird das letztere noch nafs in einen Platintiegel gebracht, das Wasser verjagt, das Filter verkohlt und nunmehr das Ganze im Sauerstoffstrome geglüht. Hierdurch wird das Trocknen des Niederschlages und das Veraschen des Filters erspart. — Sauerstoff kann bei fast allen Glühoperationen vortheilhaft verwendet werden, sofern derselbe nicht eine Zersetzung des zu erhaltenden Rückstandes hervorruft.

G. Kafsner[2]) setzt bei der Herstellung von *Aschen* den zu verbrennenden Substanzen, behufs Erleichterung der völligen Veraschung, gewogene Mengen fein vertheilten *Silbers*, wie man solches bei der Reduction von Silberlösung mit Zucker erhält, oder *Eisenoxyd* hinzu. Die Methode giebt nach Ihm sehr genaue Resultate und führt rasch zum Ziele. Falls breiige Substanzen vorliegen, so werden diese mit einer bestimmten Menge einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalte versetzt, um zur Trockne zu verdampfen und zu glühen. Hierbei bildet sich zunächst ein inniges Gemenge der Substanz mit sehr fein vertheiltem Eisenoxyd.

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 671. — 2) Chem. Centr. 1889a, 83 (Ausz.); 1889b, 63 (Ausz.).

Derselbe[1]) empfiehlt in einer anderen[2]) Abhandlung, bei der Darstellung von *Aschen* die Substanzen mit Platinchlorid zu durchtränken oder mit Platin in Form von Schwamm oder Pulver zu versetzen und alsdann zu glühen. In dieser Weise gelingt es, schon bei mäfsiger Hitze eine völlige Verbrennung der Kohle zu erzielen, so dafs eine Verflüchtigung der Chloride der Alkalimetalle ausgeschlossen bleibt. Zur Bestimmung des schliefslich der Asche beigemischten Platins wird die Masse zuerst mit Salzsäure und darauf mit Sodalösung ausgekocht, wonach aufser dem Platin höchstens noch krystallinische Kieselsäure zurückbleiben kann, welche beim Auflösen des Platins in Königswasser im Rückstande sich findet.

F. P. Dunnington[3]) schlägt die Anwendung von *Wasserstoffhyperoxyd* bei der Analyse vor. So löst sich z. B. *Bleihyperoxyd* sehr leicht in verdünnter Salpetersäure, schon in der Kälte, wenn man eine Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzufügt. Dabei entwickelt sich freier Sauerstoff und es ergiebt sich Bleinitrat. In gleicher Weise löst sich der in Flüssigkeiten erzeugte Niederschlag von Thonerde- und Eisenoxydhydrat, sofern derselbe etwas *Manganoxyd* enthält, viel leichter in verdünnter Säure vollständig auf, wenn Wasserstoffhyperoxyd zugesetzt wird, als im anderen Falle, in welchem letzteren das Manganoxyd nur schwer in Lösung geht. Auch die geglühten *Oxyde* von *Cerium* oder *Mangan* lösen sich leicht in kalten, verdünnten Säuren, welchen Wasserstoffhyperoxyd hinzugefügt worden ist.

C. Hiepe[4]) schlägt folgende Verwendung von *Wasserstoffhyperoxyd* in der Analyse vor. Wenn man *Metalllegirungen*, welche Zinn, Antimon, Kupfer, Blei u. s. w. enthalten, mit Soda und Schwefel schmilzt und die Lösung ansäuert, so fallen die Sulfide jener Metalle stark mit Schwefel verunreinigt aus, so dafs sie schwer weiter zu verarbeiten sind. Zur Aufhebung dieses Mifsstandes fügt Derselbe der Auflösung der Schmelze

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 144 (Ausz.). — [2]) Siehe diesen JB., S. 2307. — [3]) Chem. News 59, 76; Zeitschr. anal. Chem. 1889, 338 (Ausz.). — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 1303.

Natronlauge hinzu, erhitzt zum Sieden und trägt langsam reines Wasserstoffhyperoxyd ein, bis die Flüssigkeit völlig entfärbt ist. Die nunmehr von Polysulfiden freie Lösung liefert beim Ansäuern die reinen Sulfide. Man darf nicht zu viel Wasserstoffhyperoxyd anwenden, da sonst vielleicht ein Theil der Sulfide oxydirt werden könnte. In jedem Falle mufs man vor dem Ansäuern entweder etwas Schwefelwasserstoff einleiten oder etwas Schwefelnatrium zusetzen.

H. N. Warren[1]) empfiehlt *Magnesium* wegen seiner Reinheit, indem es frei ist von Arsen, Eisen, Phosphor, Schwefel, und wegen seiner raschen Wirkung (drei Mal so schnell als Zink) als allgemeines *Reductionsmittel* bei der Analyse, so z. B. bei der Aufsuchung von *Arsen* nach Marsh und zur Reduction von *Ferrisulfat* bei der Bestimmung von *Eisen* mittelst Permanganat. Mit Hülfe des Magnesiums kann man in der Siedehitze *Zink* so vollständig aus seiner essigsauren Lösung abscheiden, dafs im ammoniakalisch gemachten Filtrate Schwefelammonium keine Fällung mehr hervorbringt. Ebenso werden *Kobalt*, *Eisen*, *Nickel* und *Mangan* völlig niedergeschlagen. Das Verhalten des Magnesiums gegen Zink kann zur quantitativen Bestimmung des letzteren im *Zinkweifs* Verwendung finden. Mit Hülfe des Magnesiums kann man aus essigsauren Lösungen, welche *Eisen* und *Chrom* enthalten, ersteres allein völlig abscheiden und somit von letzterem trennen. — Als Reagens bei der Analyse auf trockenem Wege reducirt Magnesium alle *Metalle* aufser denjenigen der Alkalien und der alkalischen Erden. Beim Schmelzen des Magnesiums mit *Molybdänsäureanhydrid* findet eine heftige Detonation statt. Selbst *Kieselsäure* und *Borsäureanhydrid* werden bei starkem Erhitzen durch Magnesium reducirt.

W. French[2]) oxydirt, behufs der Darstellung einer *Eisenoxydsalzlösung* von bekanntem Gehalte, eine gewogene Menge von Mohr'schem Salze in warmer schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd und verjagt den Ueberschufs des letzteren

---

[1]) Chem. News 60, 187. — [2]) Daselbst, S. 271.

durch schliefsliches Kochen. Die Darstellung der Lösung erfordert nicht mehr als eine halbe Stunde Zeit und der Titer der Flüssigkeit braucht nicht controlirt zu werden.

Cl. Jones [1]) giebt eine schnelle Methode an zur Reduction von *Ferrisulfat* bei der *volumetrischen Analyse*, nämlich bei der Bestimmung von *Eisen* nach der Methode mittelst Permanganat. Die Ferrisulfat enthaltende schwefelsaure Lösung wird in einem im Originale beschriebenen Apparate durch *Zinkpulver* hindurchfiltrirt.

D. J. Carnegie [2]) macht einige Bemerkungen zu obiger Abhandlung von Jones und hebt u. a. hervor, dafs Er selbst schon früher [3]) für obigen Zweck die Filtration durch *Zinkstaub* vorgeschlagen habe, dessen Anwendung Jones in der vorstehenden Abhandlung als weniger geeignet erklärt hatte, wie diejenige von *Zinkpulver*.

O. Förster [4]) besprach die Reinigung des *Lackmusfarbstoffes*.

E. Utescher [5]) berichtete über *Lackmuspapier*. Nach Ihm kann das nach den Vorschriften von Hager und Dietrich hergestellte blaue Lackmuspapier durch neutrale oder selbst schwach alkalische Lösungen geröthet werden. Das Papier wird hiernach nämlich durch Abstumpfen eines wässerigen Auszuges von Lackmus mit Phosphorsäure hergestellt und enthält daher die primären und secundären Phosphate von Kalium und Ammonium. Die primären Phosphate liefern mit Chlorcalcium das lösliche und sauer reagirende primäre Calciumphosphat. Chlorcalciumlösung röthet daher jenes Papier. Mit Silbernitrat würden tertiäres Silberphosphat und freie Phosphorsäure entstehen, und zwar schon aus den secundären Alkaliphosphaten. Utescher räth, zur Darstellung von Lackmuspapier den wässerigen Farbauszug mit Salzsäure zu neutralisiren, zu kochen, sowie mit Natronlauge und Kalkwasser die blaue Farbe herzustellen. Die mit einer solchen

---

[1]) Chem. News 60, 93; Ber. (Ausz.) 1889, 352. — [2]) Chem. News 60, 159 (Corresp.). — [3]) JB. f. 1888, 2549. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 428. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 547 (Ausz.).

Lösung gefärbten Papiere reagiren nicht auf Silberlösung, Chlorcalcium, durch Alkohol gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul, essigsaures Blei u. s. w.

W. Greenawalt[1]) empfiehlt *Irispapier* für die *Alkali-* und *Acidimetrie*. Zur Darstellung desselben tränkt man Filtrirpapier mit dem heifs bereiteten, wässerigen Auszuge von „Iris versicolor“. Das Papier ist im neutralen Zustande blau. Säuren färben es roth, Alkalien grün.

E. Bosetti und G. Barthel[2]) haben über *Polreagenspapier* und über das Verhalten von *Natriumthiosulfat* zu metallischem Kupfer berichtet. Jenes Papier wird bereitet, indem man Papier mit *weinsaurem Natrium* und etwas Phenolphtaleïn durchtränkt. Es dient zur Bestimmung der Pole einer *elektrischen* Batterie. Das mit Wasser befeuchtete Papier verbindet man gleichzeitig mit beiden Polen. Am negativen Pole bildet sich auf dem Papier ein rother bis brauner Fleck in Folge des dort sich in Freiheit setzenden Alkali's. — Auch ein mit *thiosulfonsaurem Natrium* und Phenolphtaleïn durchtränktes Papier zeigt unter jenen Umständen die Rothfärbung nur am negativen Pole. Wird dagegen dieses Papier nur mit je einem der Pole auf einmal verbunden, so bewirkt sowohl der positive als der negative Pol die Rothfärbung. Dieser letztere Umstand wird dadurch erklärlich, dafs beim Uebergiefsen von *Kupfer* in Form von Schnitzeln mit einer Lösung von *thiosulfonsaurem Natrium* und von Phenolphtaleïn sich eine vom Kupfer aufsteigende Rothfärbung zeigt, während das Metall geschwärzt wird. Nach längerem Stehen enthält die Lösung u. a. Schwefelsäure und Kupfer, welches letztere beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in Form von Schwefelkupfer niederfällt. Dieselben erachten, dafs hier vielleicht folgende Reactionen stattfinden mögen: $Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + S$, $S + Cu = CuS$, $CuS + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2Cu(S_2O_3)_2 + Na_2S$. — Auf Polreagenspapier, welches mit weinsaurem Natrium, schwefelsaurem Natrium oder Chlornatrium durchtränkt ist, wirkt Kupfer nicht ein, wohl aber Zink.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 698 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889a, 703 (Ausz.).

C. Wurster[1]) zeigte, dafs sich zum Nachweise *freier Säuren*[2]) das *Congoroth* nur in Abwesenheit von *Ammoniumsalzen* eignet. *Essigsäure* und *Milchsäure* lassen sich damit noch in der Verdünnung von 1:100000 durch die eintretende Blaufärbung erkennen. Wenn durch Ammoniak die Färbung in Gelborange übergegangen ist, so ruft Eisessig nunmehr eine rothviolette Farbe hervor, welche bei 50 bis 60° in die gelbrothe des alkalischen Congoroths übergeht. Auch *anorganische Säuren* bewirken bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht sofort die Blaufärbung mit Congoroth. Zum Nachweise freier Säure im *Urin* ist daher das Congoroth nicht geeignet.

D. B. Dott[3]) weist auf die häufigen Verunreinigungen des im Handel vorkommenden *Methylorange* hin und räth, zum *Lackmus* als - Indicator für die Acidimetrie und Alkalimetrie zurückzukehren.

A. H. Allen[4]) bemerkte zu dem obigen ungünstigen Urtheile von Dott über *Methylorange* als *Indicator* für die *Acidimetrie* und *Alkalimetrie*, dafs von den drei Indicatoren: Methylorange, Phenolphtaleïn und Lackmus, ein jeder seine ganz bestimmte Anwendung habe, in welcher keiner der anderen ihn ersetzen könne. Ein Hauptvorzug des Methylorange bestehe darin, dafs Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Blausäure und andere schwache Säuren mit demselben keine Farbenreaction geben. Wenn dasselbe unrein ist, so mufs man es durch Fällung der heifsen concentrirten Lösung mit Salzsäure und Auflösen des gewaschenen Niederschlages in Ammoniaklösung reinigen.

R. Rempel[5]) machte darauf aufmerksam, dafs beim Einstellen von $^1/_2$ *Normalammoniaklösung* auf Normalsäuren, sei es unter Anwendung von Lackmus oder Methylorange als Indicator, sich die gleichen Resultate ergeben wie beim Einstellen von *Normalsäuren* auf $^1/_2$ Normalammoniaklösung, sofern man nur bei der Operation eine Verdunstung von Ammoniak möglichst

---

1) Ber. (Ausz.) 1889, 30. — 2) Vgl. Höfslin, JB. f. 1888, 2601. — 3) Pharm. J. Trans. [3] 19, 849. — 4) Daselbst, S. 902. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 331.

umgeht. Die Ammoniaklösungen müssen niemals in der Hitze angewendet werden. Bei Beobachtung aller selbstverständlichen Vorsichtsmafsregeln sind die Ammoniaklösungen den Normalflüssigkeiten, welche Kalium- oder Natriumhydrat enthalten, vorzuziehen.

R. Kifsling[1]) hat bei Einstellung von *Normalsäuren* beobachtet, dafs unter Anwendung von *kohlensaurem Natrium* stets jene Säuren schwächer befunden wurden als beim Gebrauch von *Kaliumtetraoxalat*, $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2 H_2O$. Das kohlensaure Natrium hatte Derselbe durch Erhitzen von Natriumdicarbonat (purissimum) bereitet. Jener Befund hängt von einem Gehalte des kohlensauren Natriums an *Natriumhydrat* ab, welches letztere sich bei dem allgemein vorgeschriebenen schwachen Glühen des kohlensauren Natriums bildet. Schon bei 400° beginnt das Natriumcarbonat, etwas Kohlensäure abzugeben. Da nun andererseits das Natriumdicarbonat schon bei 120 bis 130° vollständig in Natriumcarbonat übergeht und auch wasserfrei wird, so schlägt Derselbe vor, das zur Controle der Normalsäuren dienende kohlensaure Natrium durch Erhitzen von Natriumdicarbonat auf 150° herzustellen. Derselbe bespricht zum Schlusse das von Dobbin[2]) empfohlene Reagens auf *Alkalihydrat* in Gegenwart von *Alkalicarbonaten*, welches auch Ihm, Kifsling, gute Resultate gegeben hat. Jenes Reagens wird bekanntlich in der Weise erhalten, dafs man etwa 5 g Kaliumjodid in Wasser löst, davon so viel zu einer Quecksilberchloridlösung hinzufügt, dafs der anfangs entstehende Niederschlag sich eben wieder löst, und nach Zusatz von 1 g Salmiak auf ein Liter verdünnt. Nach Ihm giebt die von Dobbin empfohlene Anwendung dieses Reagens zur quantitativen, colorimetrischen Bestimmung von Alkalihydrat neben Carbonat gute Resultate, sofern viel Alkalihydrat neben wenig Carbonat vorhanden ist, nicht aber wenn letzteres sich im Ueberschusse befindet. Im letzteren Falle tritt die Endreaction schon ein, bevor die dem vorhandenen Chlorammonium äquivalente Menge Alkalihydrat hinzugesetzt worden ist. Diese Angabe wird durch Versuchsergebnisse belegt. Kifsling schlägt daher vor, das

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 332. — [2]) JB. f. 1888, 2545.

Reagens Dobbin's in der Weise zu bereiten, dafs man umgekehrt die Quecksilberchloridlösung zu der Jodkaliumlösung fügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und von letzterem abfiltrirt.

H. C. Vielhaber[1]) erachtet, dafs die neuerdings wieder von Kifsling[2]) vorgeschlagene Aufstellung des *Natriumcarbonats* als Grundlage für die *Acidimetrie* und *Alkalimetrie* einige Schattenseiten darbiete. Auch eignet sich als Urmafs weniger die *Oxalsäure* als das *kohlensaure Calcium*, dessen (längst bekannte ! *B.*) Anwendung zu genanntem Zwecke Vielhaber empfiehlt. Es kann ebensowohl das gefällte kohlensaure Calcium als der isländische Doppelspath Verwendung finden. Ersteres wird nach Demselben durch Fällen einer heifsen Lösung von Calciumnitrat mit kohlensaurem Ammonium, gutes Auswaschen und Trocknen bei 125 bis 140° bereitet. Aus Chlorcalcium läfst sich reines Carbonat nicht gewinnen [? *B.*]. — Derselbe bespricht ferner noch die Herstellung, Aufbewahrung, Controlirung und Anwendung von Titerflüssigkeiten von bekanntem Gehalte, wie *Normalsalzsäure*, *Normalalkalilaugen*, sowie Lösungen von *Silbernitrat*, *Kaliumpermanganat*, *Jod*, *unterschwefligsaurem* und *arsenigsaurem Natrium*.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

J. Habermann[3]) benutzt zur Entwickelung von *Wasserstoff* eine Legirung von Zink und Zinn mit 83 bis 84 Proc. an ersterem Metalle.

Eine Commission[4]) von englischen Chemikern (Dewar, E. Frankland, P. F. Frankland, Odling und Crookes) hat Normen für die Aufführung der Resultate der Analysen

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 377 (Ausz.). — [2]) Dieser JB., S. 2313. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 88 (Ausz.). — [4]) Chem. News 60, 203.

von *Wasser* aufzustellen gesucht. Bei der Analyse von *Trinkwässern* schlagen Sie vor, für 100000 Thle. die Gehalte an suspendirten und gelösten *Mineralstoffen*, an *organischem Kohlenstoff* und *Stickstoff*, den *Sauerstoffverbrauch* (Permanganat), das durch Kochen mit Soda und mit alkalischer Permanganatlösung ausgetriebene *Ammoniak*, den *Stickstoff* der *Nitrate* und *Nitrite*, das *Chlor*, die gesammte (beständige und vorübergehende) *Härte* anzugeben. Für *Mineralwässer* soll man aufführen: das *kohlensaure Calcium* und *Magnesium*, das *kohlensaure Natrium* (berechnet aus der Alkalinität nach Fällen der beiden vorigen Carbonate durch Kochen), das gesammte *Calcium*, *Magnesium*, *Kalium* und *Natrium*, das in Form von Oxydul und von Oxyd vorhandene *Eisen* (getrennt), die Radicale der folgenden Säuren: *Schwefelsäure* (SO_4), *Salpetersäure* (NO_3), *salpetrige Säure* (NO_2), *Phosphorsäure* (PO_4) und *Kieselsäure* (SiO_3), das *Chlor*, *Brom* und *Jod*, sowie den in Form von *Sulfiden* anwesenden *Schwefel*.

H. M. Vernon[1]) verdampft *Trinkwasser*, um den *organischen Kohlenstoff* und *Stickstoff* durch Verbrennung zu bestimmen, unter sehr starker Luftdruckverminderung über concentrirter Schwefelsäure, wodurch eine Zersetzung organischer, stickstoffhaltiger Stoffe beim Einengen ausgeschlossen wird. Derselbe gab eine *Vorrichtung* an zur Verdampfung des Wassers im Vacuum.

E. Frankland[2]) machte Bemerkungen zu vorstehender Mittheilung. Er hält die von Vernon vorgeschlagene Abdampfungsmethode für unpraktisch und unzweckmäßig.

A. Gawalowski[3]) giebt Maßregeln an zur Enthebung von Proben für die *Analyse* von *Trinkwasser*. Ferner wurden von Ihm die Resultate der Analysen von drei Brunnenwässern wiedergegeben und besprochen.

Rullmann[4]) theilte bacteriologische Untersuchungen eines *Wassers* mit. — Um bei der Prüfung *eisenhaltiger Wässer* rasch ein Urtheil über den *Eisengehalt* zu gewinnen, verdunstet Derselbe einen Tropfen auf dem Objectträger des Mikroskopes und stellt die Berlinerblaureaction an.

---

[1]) Chem. News 60, 249. — [2]) Daselbst, S. 281 (Corresp.). — [3]) Chem. Centr. 1889b, 508 (Ausz.). — [4]) Arch. Pharm. [3] 27, 449.

L. van Itallie[1]) erkannte die Bestimmung der *organischen Stoffe* im *Wasser* mit Kaliumpermanganat als ungenau bei Gegenwart von *Chloriden*.

M. Powers[2]) stellte Versuche an über die Zersetzung der *organischen Stoffe im Wasser* beim Kochen mit Kaliumpermanganat und Soda, um zu erfahren, wie viel des vorhandenen *Stickstoffs* hierdurch in Ammoniak übergeführt werde. Es kam u. a. zur Untersuchung *Eieralbumin*, von welchem unter gewissen Umständen bis zu 95 Proc. des Stickstoffs in Ammoniak überführbar war. Weiter wurde der Verlauf der Fäulniſs des Eieralbumins in wässeriger Lösung verfolgt. Dabei ergab sich, daſs mit dem Fortschreiten der Zersetzung immer mehr Stickstoff in Ammoniak übergeht, das sogenannte Albuminoïdammoniak[3]) abnimmt und die Summe des letzteren und des fertig gebildeten Ammoniaks anwächst, so daſs sie gegen das Ende des Processes mehr als 90 Proc. des Gesammtstickstoffs entspricht. Im *Harnstoff* wird der gesammte Stickstoff in Ammoniak übergeführt, wenn man jenen hinreichend lange Zeit einfach mit Wasser kocht. Die Umsetzung erfolgt schneller bei Gegenwart von übermangansaurem Kalium. Derselbe hat das Verhalten noch mehrerer anderer *stickstoffhaltiger Substanzen* beim Kochen in wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat untersucht, um zu erfahren, ein wie groſser Theil des vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergehe. Jene Reihe von Substanzen schlieſst u. a. die wichtigsten Zersetzungsproducte des Albumins in sich ein. Es wurden berücksichtigt *Leucin*, *Tyrosin*, *Asparaginsäure*, *Glycocoll*, *Indol*, *Skatol*, *Hippursäure*, *Asparagin*, *Chinin*, *Chinidin*, *Strychnin*, *Trimethylamin* und *Anilin*. Für dieselben Körper, sowie für eine Anzahl anderer Substanzen (*Benzoësäure*, *Harnstoff*, *Salicylsäure*, *Cinchonin*, *Cinchonidin*, *Morphin*, *Tannin*, *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Stärke*, *Saccharose*, *Milchzucker* und *Dextrose*) wurde ferner der Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung nach den für die Bestimmung der orga-

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 1009. — [2]) Separatabdruck aus Journal of Analytical Chemistry, 3. Oct. 1889. — [3]) Vgl. darüber auch JB. f. 1867, 827 f.

tanzen im Wasser von Schulze[1]) und Kubel[2]) Methoden ermittelt. Der letzteren Methode giebt Vorzug, gegenüber derjenigen von Schulze, weil r auszuführen sei.

rder[3]) behandelte in einer „Dynamische Theorie des Ammoniaks" überschriebenen Abhandlung die Be- · *organischen stickstoffhaltigen Stoffe im Wasser* durch es letzteren mit Permanganat und Alkali.

on[4]) besprach die Analyse von *Kesselspeisewasser* endung von *Antikesselsteinmitteln*, z. B. von *kohlen-um*. Um zu erfahren, wie viel von letzterem anzu- genügt es, die freie Kohlensäure in dem betreffenden Kalkwasser unter Anwendung von Phenolphtaleïn als titriren, sowie ferner zu bestimmen, wie viel kohlen- m erforderlich sei, um aus dem durch Kochen oder asser von der freien und halbgebundenen Kohlen- n Wasser alles Calcium und Magnesium zu fällen. dient Phenolphtaleïn als Indicator. Man setzt nun einigung des Kessels eine solche Menge Soda dem , dafs etwa 20 Proc. von ersterer mehr vorhanden Summe von Kohlensäure, dem Calcium und dem es einmaligen Füllwassers des Kessels entsprechen nit der Kohlensäure die Soda in Dicarbonat zu ver- um das Calcium nebst Magnesium als Carbonate erner setzt man jeden folgenden Tag, entsprechend es verdampfenden Wassers, noch Soda hinzu.

Drown[5]) berichtete über den *Glühverlust* des *Ver-ckstandes* von *Wässern* bei der *Wasseranalyse*, wel- lich von den organischen Substanzen u. s. w. der ingt. Da öfters verschiedene Analytiker von ein- hende Resultate in Beziehung auf jenen Glühverlust beschreibt Drown genau die Art und Weise, wie en ausführt. Dabei wird die Platinschale mit dem

---

69, 919. — [2]) JB. f. 1867, 830; vgl. dazu JB. f. 1866, 761 — [3]) Am. Chem. J. 11, 365. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 2, n. News 59, 82.

Verdampfungsrückstande auf ein Platindreieck und dieses in eine gröfsere Platinschale derart gesetzt, dafs die beiden Schalen sich nirgends berühren. Die gröfsere Schale, welche bedeckt ist, wird sodann erhitzt, und zwar zu mäfsiger Rothgluth. Chlornatrium, salpetersaures Kalium und kohlensaures Calcium, zusammen oder einzeln in dieser Weise eine halbe Stunde lang erhitzt, erleiden keinerlei Gewichtsabnahme. Auch wenn Zucker in Gegenwart von kohlensaurem Calcium verbrannt wird, so erleidet letzteres keinen Verlust an Kohlensäure. Wird der Verdampfungsrückstand von *Gebrauchswässern* in gewöhnlicher Weise über der Flamme erhitzt, so erleidet er bedeutend gröfsere Gewichtsverluste, als bei dem vorstehenden Verfahren. Bei letzterem wird das Behandeln der erhitzten Masse mit kohlensaurem Ammonium überflüssig. Um bei der Analyse von verunreinigten *Grundwässern* beim Verdampfen und Glühen Verluste an Chlor oder Salpetersäure zu vermeiden, fügt man vor dem Eindampfen eine bekannte Menge kohlensauren Natriums hinzu, calcinirt später nach dem neuen Systeme u. s. w. Bei der Anwendung des letzteren entspricht der Glühverlust des zuvor bei 100° getrockneten Verdampfungsrückstandes fast genau der Menge der im *Wasser* enthaltenen *organischen Substanzen.*

O. Pettersson und K. Sondén[1]) haben das Absorptionsvermögen des destillirten *Wassers* für die *Gase* der *Luft* nach dem zweiten der beiden von Pettersson[2]) beschriebenen Verfahren ermittelt. Sie fanden in einem Liter Wasser gelöst folgende Volume *Sauerstoff* und *Stickstoff*, ausgedrückt in Cubikcentimetern und reducirt auf 760 mm Druck:

Temperatur	Stickstoff	Sauerstoff	Cubikcentimeter Sauerstoff auf 100 ccm gelöstes Gas
0° C.	19,53	10,01	33,88
+ 6,0° C.	16,34	8,28	33,60
+ 6,32° C.	16,60	8,39	33,55
+ 9,18° C.	15,58	7,90	33,60
+ 13,70° C.	14,16	7,14	33,51
+ 14,10° C.	14,16	7,05	33,24

[1]) Ber. 1889, 1439. — [2]) Dieser JB., S. 2323.

Das im *Meerwasser* (spec. Gewicht 1,024) bei + 6,22° gelöste Gas enthielt 33,50 ccm Sauerstoff auf 100 ccm Gemisch von diesem und Stickstoff. Sehr oft beobachtet man bei *Brunnen-* und *Quellwasser* eine beträchtliche Verminderung des Gehaltes des gelösten Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff an Sauerstoff. Bei allen Untersuchungen von Wasser zu hygienischen Zwecken sollte auf diese Frage Rücksicht genommen werden.

H. E. Roscoe und J. Lunt[1]) haben die Methode von Schützenberger[2]) zur Bestimmung des in *Wasser* gelösten *Sauerstoffs* geprüft. Wenn man die Natriumhyposulfitlösung dem mit Indigosolution versetzten, zu untersuchenden Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre langsam tropfenweise hinzufügt, so wird viel weniger Sauerstoff gefunden als bei raschem Zusatze. Dies wird bedingt durch ein theilweises Entweichen (Diffusion) des Sauerstoffs bei der langsamen Hinzufügung jener Lösung. Dabei hat auch die Form des Gefäſses, in welchem die Titrirung ausgeführt wird, einen Einfluſs auf das Resultat. Auch das fast augenblickliche Wiederkehren der blauen Farbe nach ihrer Zerstörung durch das Hyposulfit hängt ab von einer Diffusion des Sauerstoffs, welche aber hier im umgekehrten Sinne erfolgt. Um alle Unsicherheiten bei der Ausführung der Methode zu vermeiden, soll man nach Denselben sich eines von Ihnen zusammengestellten *Apparates* bedienen, in welchem alle zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten in einer Wasserstoffatmosphäre gehalten und bewegt werden. Der Apparat besteht: 1) aus einem Gefäſse zur constanten Entwickelung von Wasserstoff, der zweimal mit Kalilauge gewaschen wird, sowie aus zwei Thürmen mit Glasperlen, welche letztere mit einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium getränkt sind, die durch den Druck des Wasserstoffs aus den Gefäſsen unterhalb der Thürme zu den Glasperlen hinaufgetrieben werden kann; 2) aus einem 200 ccm fassenden Gefäſse, durch dessen Stopfen die drei Büretten für die Indigolösung, die Hyposulfitlösung und die Wasserprobe eintreten, sowie ferner je ein Rohr zum Ein- und Auslassen von Wasserstoff.

[1]) Chem. Soc. J. 55, 552; Ber. 1889, 2717. — [2]) JB. f. 1872, 875.

Das Gefäfs ist ferner mit einem Abflusse für die bereits titrirte Flüssigkeit versehen. In der Wasserstoffzuleitung sind Verzweigungen angebracht, um die Büretten durch Wasserstoffdruck mit den Titrirflüssigkeiten anfüllen zu können, welche letztere ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt werden. Um eine Titrirung auszuführen, bringt man in die Titrirflasche 20 ccm der Wasserprobe und etwa 3 ccm Indigolösung, leitet drei Minuten lang einen mäfsigen Wasserstoffstrom durch das Gemisch, um dies und das darüber stehende Gas von Sauerstoff zu befreien. Darauf wird Hyposulfit bis zur Gelbfärbung hinzugefügt und ferner noch etwa so viel, wie zur Bindung des gelösten Sauerstoffs in der später hinzuzufügenden neuen Wasserprobe nöthig ist (etwa 10 ccm). Von dieser läfst man 50 bis 100 ccm durch eine Capillarröhre unter die Flüssigkeitsoberfläche eintreten, wobei die Masse stetig zu bewegen ist. Ein geringer weiterer Zusatz von Hyposulfit entfärbt nunmehr die Flüssigkeit. Das Volum des zuletzt verbrauchten Wassers und dasjenige der gesammten Hyposulfitlösung, abzüglich der anfangs (bis zur Gelbfärbung) den ersten 20 ccm Wasser zugesetzten Menge, liefern die Daten zur Berechnung des vorher im Wasser gelösten Sauerstoffs. Um die Hyposulfitlösung einstellen zu können, mufsten genaue Zahlen für den *Sauerstoffgehalt* von *destillirtem*, mit Luft gesättigtem *Wasser* gefunden werden. Zu diesem Zwecke brachten Dieselben einen grofsen Kolben einerseits mit einem tiefer liegenden Wasserbehälter und andererseits mit einem cylinderförmigen Gefäfse in Verbindung, aus welchem ein Rohr zu einer Luftpumpe und ein anderes zu drei weiteren cylinderförmigen, unter einander verbundenen Gefäfsen führte. Von diesen waren das erste und das letzte an ihrem unteren Ende wieder mit einer Quecksilberpumpe, das letzte aufserdem durch ein langes Entwickelungsrohr unter Quecksilber mit einem Eudiometer verbunden. Der Apparat war ganz aus Glas bis auf zwei dicke Gummiverbindungen, die durch Wasser enthaltende Glaseimer geschützt waren. Zwischen den drei cylinderförmigen Gefäfsen und der Quecksilberpumpe war noch eine Luftfalle eingeschaltet, die aus einer mit Quecksilber angefüllten Flasche bestand, in welche bis zum Boden

reichende Röhren zum Ein- und Abflufs des Quecksilbers mündeten. Durch Sieden von etwa 200 ccm destillirtem Wasser in jenem Kolben wurde unter Beihülfe der Luftpumpe der Apparat leicht völlig von Luft befreit, worauf Sie durch ein Steigrohr einen bis zwei Liter Wasser aus dem Wasserbehälter in den Kolben einliefsen. Das letztere gab bei niedriger Siedetemperatur sehr rasch das gelöste Gas ab, welches durch die Pumpe leicht sich ins Eudiometer treiben liefs. Es ergab sich, dafs mit Luft gesättigtes, destillirtes Wasser folgende *Gasmengen* gelöst enthielt; im Liter:

Temperatur	Stickstoff	Sauerstoff	Gesammtgas
10°	15,47	7,87	23,34 ccm
15°	13,83	7,09	20,92 „
20°	12,76	6,44	19,90 „
25°	11,78	5,91	17,69 „

Der Sauerstoffgehalt betrug zwischen 33,46 und 33,86 Proc. vom Totalgehalte an Gas. Aus obigen Daten läfst sich eine Tabelle der Löslichkeit des *Sauerstoffs* in Wasser zwischen 5 und 30° von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Grad berechnen. Auf Grund der so erhaltenen Daten kann die Hyposulfitlösung eingestellt werden. Wenn man dieselbe alsdann sofort auf Indigolösung genau einstellt, so kann die letztere, welche sehr haltbar ist, später umgekehrt zum Einstellen der Hyposulfitlösung dienen. Die Resultate der von Roscoe und Lunt umgestalteten und verbesserten Schützenberger'schen Methode stimmen gut überein mit den Ergebnissen der gasometrischen Analyse. Jene Methode ist anwendbar für reines und unreines Wasser, selbst für *Brackwasser*. Soda beeinflufst sie nicht, dagegen Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure), bei deren Gegenwart viel zu wenig Sauerstoff gefunden wird, sowie Ammoniak, welches viel zu hohe Resultate finden läfst.

M. Müller[1]) hat die Bestimmung des im *Wasser* gelösten *Sauerstoffs* studirt. In gutem Wasser schwankt dieser Sauerstoffgehalt nur wenig oder nicht, wenn das Wasser gut verschlossen Tage und Wochen lang aufbewahrt wird. In schlechten Wässern

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1188.

ergiebt sich schon in wenigen Tagen eine starke Abnahme des Sauerstoffgehaltes oder das Verschwinden des letzteren. Die Ermittelung des gelösten Sauerstoffs im frischen und in einige Zeit verschlossen aufbewahrtem Wasser erlaubt werthvolle Schlüsse auf die Brauchbarkeit des Wassers zum Trinken. Um den gelösten Sauerstoff im Wasser zu bestimmen, löst man in diesem etwas reines Mangansulfat und fügt concentrirte Aetzlauge hinzu. Das auffallende Manganoxydulhydrat absorbirt den Sauerstoff schnell. Bei Zusatz von concentrirter Salzsäure und Jodkalium wird nunmehr Chlor in Freiheit gesetzt, welches eine äquivalente Menge Jod abscheidet. Letzteres wird wie üblich titrirt. Da salpetrige Säure ebenfalls Jod in Freiheit setzt, so versetzt man ein ebenso grofses Volum Wasser, wie es zur Sauerstoffbestimmung diente, direct mit Salzsäure nebst Jodkalium und titrirt das frei werdende Jod, um dasselbe beim Hauptversuche in Abzug zu bringen.

R. Hefelmann und K. Barth[1]) machten kritische Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung über die Bestimmung des im *Wasser* gelösten *Sauerstoffs*. Nach der Methode von Müller geben nur sehr reine Wässer, d. h. solche, welche keine oder fast keine organischen Stoffe enthalten, brauchbare Resultate. Schlechte Brunnenwässer entfärben ziemlich viel Jod. Der Nachweis von *Nitriten* gelingt nicht direct, sofern das Wasser viel organische Materie enthält; er gelingt vielmehr nur dann sicher, wenn man das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser destillirt, das Destillat mit Natronlauge eine halbe Stunde kocht, sodann mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit Jodkalium und Kleister prüft. Auch Chlor und Jod werden von den organischen Substanzen des Wassers absorbirt.

L. W. Winkler[2]) bemerkt zu der nämlichen Abhandluug über die Bestimmung des im *Wasser* gelösten *Sauerstoffs* (S. 2321 f.), dafs Er selbst eine auf ganz ähnlichem Princip beruhende Methode, welche nur in der Ausführung von derjenigen Müller's abweiche, bereits früher[3]) angegeben und neuerdings[4]) wieder

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1337. — [2]) Daselbst, S. 1340 (Corresp.). — [3]) JB. f. 1888, 2525. — [4]) Dieser JB., S. 154.

zur Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser benutzt habe.

O. Pettersson[1]) gab eine Methode an zur volumetrischen Bestimmung der im *Wasser* gelösten *Gase.* In einem *Apparate*, welcher im Originale abgebildet ist, wird Wasser (Quell-, Brunnen-, Fluſs- oder Meerwasser) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 30 Minuten gekocht, wobei die gelöst gewesenen Gase sich in einem Meſsrohre über Wasser ansammeln. Nunmehr wird letztere rasch von auſsen gekühlt, auf den Druck der äuſseren Luft gebracht und das Volum des Gases abgelesen, welches letztere aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Methan bestehen kann. Sodann wird das Gas zur Absorption der *Kohlensäure* zuerst mit Natronlauge, darauf zur Aufnahme des *Sauerstoffs* mit einer alkalischen Lösung von pyrogallussaurem Kalium geschüttelt, indem man jedesmal die Volumabnahme des Gases abliest. Das übrig gebliebene Gas wird einfach als *Stickstoff* angesehen, sofern sein Volum nicht gröſser sein sollte als dem Absorptionsvermögen[2]) des Wassers für Stickstoff bei der betreffenden Temperatur entspricht. Im gegentheiligen Falle wird der Gasrest in eine Glasglocke übergeführt und nach Zusatz von Sauerstoff, oder eventuell auch von Wasserstoff, in gewöhnlicher Weise analysirt. Je nachdem das zu untersuchende Wasser mehr oder weniger Gas gelöst enthält, wird eine geringere oder gröſsere Menge des ersteren zur Analyse verwendet. Beim Ablesen des Gasvolums hat man zu beachten, daſs, sobald das Wasser im Meſsrohre abgekühlt wird, eine allmähliche Rückabsorption von Kohlensäure stattfindet. Man eliminirt den hieraus erwachsenden Fehler, indem man fünf Minuten nach Beginn des Kühlens das Gasvolum abliest, welches dann die Temperatur der Umgebung angenommen haben muſs, und darauf wiederum nach fünf Minuten eine Ablesung vornimmt. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen wird als Correction für die Rückabsorption der Kohlensäure während der ersten fünf Minuten des Kühlens

---

[1]) Ber. 1889, 1434. — [2]) Siehe Pettersson und Sondén, dieser JB., S. 2318.

zu dem bei der ersten Ablesung gefundenen gesammten Gasvolume hinzuaddirt. Diese Correctur schwankt, je nach dem Kohlensäuregehalte der Wässer, zwischen 0 und 0,26 ccm. Die Rückabsorption des Stickstoffs und Sauerstoffs durch Wasser geschieht so langsam, daſs sich keine merkliche Abnahme ihrer Volume in fünf oder zehn Minuten wahrnehmen läſst. Die in obiger Weise abgemessenen Gasvolume werden auf 0°, 760 mm Druck und trockenen Zustand reducirt. Bei der Bestimmung der Kohlensäure in Kalkspath und in Soda unter Anwendung jener Methode, sowie unter Zusatz von destillirtem Wasser mit bekanntem Kohlensäuregehalte ergaben sich um 8,24 bis 10,0 Proc. zu niedrige Resultate. Dabei wurde der Kalkspath durch Salzsäure zersetzt. Es gelang niemals, die Kohlensäure durch Kochen der Flüssigkeit mit Säure völlig auszutreiben, sofern Er nicht sehr bedeutende Mengen der letzteren anwendete. Bei der Analyse von Wasserproben gehen unter Anwendung von 10 oder 20 ccm verdünnter Schwefelsäure 8 bis 10 Hundertstel Kohlensäure für die Bestimmung verloren. Da die Genauigkeit der Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung möglicherweise beeinfluſst werden konnte durch den Umstand, daſs die Flüssigkeit in jenem Apparate nicht völlig von der äuſseren Luft abgesperrt ist, so construirte Derselbe einen zweiten *Apparat*, in welchem das Wasser während des Auskochens vollständig durch Quecksilber von der Auſsenluft abgeschlossen wird. Mit Hülfe dieses Apparates können zwar *Sauerstoff* und *Stickstoff*, nicht aber Kohlensäure bestimmt werden, da Schwefelsäure beim Kochen derselben mit Wasser über Quecksilber stets das letztere unter Entwickelung von schwefliger Säure angreift, so daſs bei Anwendung dieses Apparates der Zusatz von Schwefelsäure fortfallen muſs. Nach diesem Verfahren findet man im Wasser die Gehalte an Sauerstoff und Stickstoff bis auf 0,1 ccm per Liter genau. Das Verfahren eignet sich daher vorzüglich zur Bestimmung der Löslichkeit [1]) von *Gasen* im *Wasser*. Vergleichende Bestimmungen nach den beiden oben beschriebenen Verfahren resp. mit jenen beiden Apparaten gaben gut übereinstimmende Resultate.

---

[1]) Siehe Derselbe und Sondén, diesen JB., S. 2318.

Nach O. Pettersson und A. Högland[1]) kann man den *Sauerstoff* in der *Luft* leicht und sehr genau mit Hülfe eines ähnlichen *Apparates* bestimmen, wie es der von Ersterem und Palmqvist[2]) zum Zwecke der Kohlensäurebestimmung construirte ist. Dabei wird als Absorptionsflüssigkeit eine Lösung von Natriumhydrosulfit angewendet, welche sehr leicht herzustellen ist. Die reducirende Wirkung dieses Salzes wechselt sehr mit der Concentration und der Bereitungsweise der Lösung. In einer späteren Mittheilung werden Dieselben Ihr Verfahren eingehend beschreiben. Die Genauigkeit der Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft kommt nahezu derjenigen der *Kohlensäurebestimmung* gleich. Letztere giebt jetzt mit Hülfe des von Pettersson[3]) angegebenen Compensationsverfahrens und in einem *Apparate*, dessen Meſspipette circa 60 ccm faſst, Resultate, die nicht um mehr als 0,001 Proc. des Volums differiren. Man muſs die Bestimmungen der Kohlensäure und des Sauerstoffs in der Luft mit einander verbinden. Die Dauer einer Absorption des Sauerstoffs variirt, je nach der Bereitung des Reagens, von 10 Minuten bis zu einigen Stunden, ohne daſs die Zeitdauer die Genauigkeit der Resultate beeinfluſste, indem die Compensationsmethode alle Druck- und Temperaturschwankungen ausschlieſst. Im October, November und December fanden Dieselben in der Luft von *Stockholm* im Mittel 20,940 Proc. Sauerstoff.

P. Miquel[4]) schlug vor, bei der mikroskopischen Analyse der *Luft* diese durch eine 20 cm lange und 5 bis 6 mm weite Glasröhre streichen zu lassen, welche 1 bis 2 g fein pulverisirtes Natriumsulfat enthält und unterhalb des letzteren ein Bäuschchen Glaswolle über einer Verengung des Rohres trägt. Das obere Ende der Röhre, durch welches die angesaugte Luft eindringt, ist mit einem eingeschliffenen Helme versehen, während das untere einen Pfropfen von Glaswolle trägt. Die Apparate müssen zuvor bei 180° sterilisirt worden sein. Das als Filtrirschicht dienende schwefelsaure Natrium löst man später in Wasser

---

1) Ber. 1889, 3324. — 2) JB. f. 1887, 2491. — 3) JB. f. 1886, 1901. — 4) Chem. Centr. 1889a, 593 (Ausz.).

und vertheilt sodann die Lösung auf mit Fleischbrühe oder Gelatinelösung angefüllte Fläschchen [1]).

Nach S. Neumann [2]) bildet die Bestimmung des *Wasserdampfes* bei der Bunsen'schen *Gasanalyse* den unbequemsten Theil der Arbeit. Die Werthe fallen immer zu hoch aus. Um diesen Mifsstand zu beseitigen, bringt Derselbe an den Druckangaben eine für jedes einzelne Eudiometer empirisch festzustellende Correctur an.

T. M. Chatard [3]) schlägt vor, zur Bestimmung von *Wasser* und *Kohlensäure* in *Dicarbonaten* diese zu glühen, das Wasser in concentrirter Schwefelsäure aufzufangen und den nicht flüchtigen Rückstand von Carbonat zu titriren, um sodann die Kohlensäuremenge zu berechnen.

P. Jannasch [4]) gab eine neue Methode zur Bestimmung des *Wassers* in *Silicaten*, wie im *Turmalin*, *Vesuvian*, *Glimmer* und ähnlichen Mineralien an. Wenn man die gepulverten Mineralien mit *Bleichromat* innig mischt und sodann stark erhitzt, so werden jene völlig aufgeschlossen. Es bildet sich kieselsaures Blei, alles Wasser wird frei und alle Halogene und Säuren bleiben an Blei gebunden zurück. Zur Ausführung der Bestimmung benutzt Derselbe ein 46 bis 47 cm langes Verbrennungsrohr, welches in eine 12 cm lange, offene, bajonettartige Spitze ausläuft. Das Ausglühen des Bleichromats, das Trocknen der Röhre, deren Füllung und das Erhitzen geschieht genau wie bei der Elementaranalyse organischer Substanzen. Während und nach dem Glühen des beschickten Rohres im Verbrennungsofen, wobei das Chromat schmelzen mufs, saugt man einen kohlensäurefreien, trockenen Luftstrom durch das Rohr und fängt das entweichende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf, worauf die Gase ein gleichfalls gewogenes Natronkalkrohr durchstreichen, um auch die in Form von Carbonaten in geringer Menge etwa vorhandene *Kohlensäure* zu bestimmen.

C. Wurster [5]) besprach das Verhalten des *α-Naphtylamins*

---

[1]) JB. f. 1888, 2523. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 704 (Ausz.). — [3]) Sill. Am. J. 37, 468. — [4]) Ber. 1889, 221. — [5]) Daselbst, S. 1910.

Vasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von *Kochsalz*. Er
ſs *Speichel*, der durch directe Reizung der Mundschleim-
festem Kochsalz gewonnen wurde, das rothe Grieſs'sche
[1]) auf salpetrige Säure öfter violett oder blauviolett statt
iroth färbte. Es ergab sich weiter, daſs ein Zusatz von
f oder anderen *Amidoderivaten* (*Leucin*, *Tyrosin* u. s. w.)
serstoffhyperoxyd enthaltendem Kochsalz-Speichel die
ction ändert und zur Bildung des violetten Farbstoffes
)ies rührt davon her, daſs die diazotirte Sulfanilsäure
hter mit jenen Amidoderivaten als mit dem α-Naphtyl-
ısetzt. Das letztere giebt alsdann für sich allein mit
er Säure einen violetten Farbstoff. Auch Wasserstoff-
'd vermag das α-Naphtylamin in einen blauen oder blau-
Farbstoff überzuführen, wenn Kochsalz zugegen ist. In
, während reines Wasserstoffhyperoxyd mit Naphtylamin
nnter, schwach essigsaurer Lösung auch nach mehreren
keinen Farbstoff bildet, so beginnt die Bildung des letz-
hr bald nach Zusatz von Kochsalz, und nach einigen
scheiden sich blaue oder blauviolette Flocken von
eïn aus. Dieser Farbstoff entsteht auch bei der Ein-
oxydirender Substanzen (z. B. Eisenchlorid) auf α-Naphtyl-
'ach obigem Versuche erhöht Kochsalz das Oxydations-
ı des Wasserstoffhyperoxyds. Frisch abgesonderter
, der für sich keine Nitritreaction giebt, zeigt mit den
schen Reagentien sofort *Nitrite* an, wenn er einige Mi-
ıt festem Kochsalz in Berührung war.

Iazen[2]) hat die Bestimmung des *Chlors* im *Wasser*
ıtersuchung unterworfen. Wenn man das Chlor mit
rat unter Zusatz von Kaliumchromat titrirt, so muſs
gewisser Ueberschuſs an Silbersalz angewendet werden,
um so gröſser ist, je weniger Chromat angewandt wurde.
en werden 0,06 des letzteren zugesetzt. Auſserdem
ler erforderliche Ueberschuſs an Silberlösung mit dem
er zu titrirenden Flüssigkeit. Wenn das zu untersuchende

f. 1878, 1047. — [2]) Am. Chem. J. 11, 409.

Wasser nur wenig Chlor enthält, so dampft man es unter Zusatz von etwas Soda ein, um Chlorverlusten vorzubeugen. Wurde zu viel Soda angewandt, so setzt man vor der Titrirung salpetersaures Calcium hinzu.

W. Younger[1]) läßt zur Bestimmung von *Chlor* und *Chlorwasserstoff* in einem Gemische beider Gase das Gemenge durch eine titrirte Lösung von arseniger Säure streichen, welche das Chlor in Salzsäure überführt und diese nebst der ursprünglich vorhandenen zurückhält. Die arsenige Säure ist durch eine Spur Indigoschwefelsäure blau gefärbt. Nach der Lösung von arseniger Säure passirt das Gasgemisch eine Jodkaliumlösung. Man läßt so lange gemessene Volume des Gases durchstreichen, bis die Jodkaliumlösung eben gelb gefärbt wird und die Indigoschwefelsäure sich zu entfärben beginnt. Es ist dann gerade die sämmtliche arsenige Säure in Arsensäure verwandelt. Der zum Durchsaugen des Gasgemisches dienende Aspirator trägt zwei Scalen, deren eine das durchgeleitete Gasvolum angiebt, während die zweite direct den Procentgehalt des Gases an Chlor lehrt. Nach beendetem Durchleiten des Gases wird ein abgemessener Theil der Lösung von arseniger Säure mit Silbernitrat titrirt, um nach Abzug der aus dem Chlor entstandenen Salzsäure den Gehalt des angewendeten Gasvolumes an Chlorwasserstoff zu finden.

Kupferschläger[2]) bedient sich zum Nachweise von *freiem Chlor* in farbloser *Salzsäure* der folgenden Methoden. Man schüttelt die Säure möglichst unter Luftabschlufs mit granulirtem Kupfer, nachdem man die concentrirte Säure zunächst verdünnt hat. Fehlt freies Chlor, so geht kein Kupfer in Lösung, während dies im gegentheiligen Falle geschieht. Falls die Salzsäure *Untersalpetersäure* enthielte, so würden sich unter dem Einflusse des Kupfers rothe Dämpfe bilden. Man kann auch die zu prüfende Säure mit *Phosphor* unter Luftabschlufs einige Tage stehen lassen oder auf dem Wasserbade erhitzen und sodann mit Molybdänsäurelösung auf Phosphorsäure prüfen, welche letztere bei Anwesenheit von Chlor in Lösung geht, nicht aber beim

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 88. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 2, 134.

Fehlen desselben. Umgekehrt kann man sich auch dieser Wirkung des Chlors auf Phosphor bedienen, um in dem nach Mitscherlich's Methode der Aufsuchung von *Phosphor* resultirenden Destillate die Gegenwart des Phosphors nachzuweisen.

G. A. Le Roy[1]) schlägt vor, zur Aufsuchung *freien Chlors* in der *Salzsäure* sich des *Diphenylamins* zu bedienen. Wenn man die Säure mit einigen Blättchen der Base schüttelt, so tritt in Gegenwart von freiem Chlor eine Blaufärbung auf, welche je nach der vorhandenen Menge des letzteren mehr oder weniger intensiv ist.

C. Mann[2]) besprach den Nachweis und die Bestimmung von *Chlor* im *Rhodankalium*.

F. Swarts[3]) bedient sich zur Aufsuchung des *Broms* der bekannten Reaction, welche das *Fluorescein* mit ersterem unter Bildung von Eosin liefert. Man führt zunächst das Brom in Bromnatrium über, indem die zu untersuchende Substanz mit Soda gekocht oder geglüht wird. Zu einem Tropfen der concentrirten Lösung des Productes setzt man in einem Porcellanschälchen einen Tropfen einer 0,0001 proc. Lösung von Fluoresceïn, säuert darauf mit Eisessig an, fügt einen Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorit hinzu und sofort danach einen Tropfen concentrirter Natronlauge. Wenn Brom zugegen war, so wird die Flüssigkeit rosenroth. Geringe Mengen von Jodmetallen geben unter gleichen Umständen eine nicht störende orangegrüne Färbung. Sollte es sich aber um den Nachweis von Brom neben viel *Jod* handeln, so tritt die Reaction des ersteren nicht mehr scharf auf. Es mufs daher alsdann das Jod vor Anstellung der Prüfung entfernt werden. Dies kann durch Fällung desselben mit Kupferoxydulsalzen geschehen. Man versetzt die Flüssigkeit mit Kupfer- und Eisenvitriol, fällt das Filtrat mit Natronlauge in der Hitze aus und prüft die filtrirte Flüssigkeit in der obigen Weise auf Brom.

N. Mc Cullock[4]) gab eine neue Methode an, um *Brom*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 729. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 668. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 17, 352, 359. — [4]) Chem. News 60, 259.

neben *Chlor* und *Jod* zu bestimmen, welcher auf folgenden Principien beruht. Wenn *Permanganat* zu Salzsäure gebracht wird, welche hinreichend *Manganchlorür*, $MnCl_2$, enthält, so entsteht *Manganchlorid*, Mn_2Cl_6, ohne dafs *Chlor* frei wird. Das Manganchlorid wird ferner von *Blausäure* nicht angegriffen. *Brom* und *Jod*, sowie *Bromwasserstoff* und *Jodwasserstoff* reduciren Manganchlorid zu Manganchlorür, während *Brom-* und *Jodmonochlorür* (BrCl und JCl) entstehen. *Chlor*, *Brom* und *Jod*, sowie ihre *Verbindungen* mit einander, werden von *Blausäure* reducirt, so z. B. Chlor nach der folgenden Gleichung: $2Cl + HCN = HCl + CNCl$. Aus diesen Thatsachen folgt, dafs, wenn *Permanganat* im Ueberschusse einer Lösung von *Brom-* oder *Jodwasserstoff* hinzugefügt wird, welche die erforderliche Menge Manganchlorür enthält, Salzsäure, Blausäure, *Cyanchlorid*, *-bromid* und *-jodid* die schliefslichen Reactionsproducte sind. Der Entstehung dieser Producte geht die Bildung von *Manganchlorid* voraus, wie u. a. aus der folgenden Gleichung hervorgeht: $8MnCl_2 + 16HCl + 2KMnO_4 = 5Mn_2Cl_6 + 2KCl + 8H_2O$. Da das reducirt werdende Manganchlorid proportional ist dem vorhandenen Brom oder Jod, so erlaubt die Rückbestimmung des nicht reducirten Manganchlorids die Berechnung jener Halogene. Diese Bestimmung wird schnell ausgeführt durch Titrirung der salzsauren Lösung des Jods oder Jodids mit Permanganat, bis das freie Jod in das farblose Jodmonochlorid verwandelt worden ist. Das Verfahren erlaubt auch die annähernde Bestimmung des Broms. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Flasche mit Glasstopfen, setzt etwa $1/_3$ Vol. starker Salzsäure, überschüssige Jodkaliumlösung nebst etwas Chloroform hinzu und titrirt mit Permanganatlösung von bekanntem Gehalte unter jedesmaligem guten Schütteln, bis die violette Farbe des Chloroforms verschwunden ist. Die dem Verfahren zu Grunde liegenden Reactionen sind die folgenden: $Mn_2Cl_6 + 2HJ = 2MnCl_2 + 2HCl + 2J$ und $10J + 16HCl + 2KMnO_4 = 10JCl + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$. Jod läfst sich auch in Gegenwart von Cyanwasserstoff bestimmen. Jodwasserstoffsäure reagirt nicht auf *Cyanchlorür* und *-bromür*. Was nun die Einzelnheiten der Aus-

führung der volumetrischen Bestimmung des Broms anlangt, so wendet man eine $^1/_{10}$ normale Permanganat- und eine $^1/_2$ normale Jodkaliumlösung an. Um dem anzuwendenden Chloroform alle oxydirenden oder reducirenden Stoffe zu entziehen, schüttelt man dasselbe mit etwas von der Permanganatlösung und einer hinreichenden Menge Salzsäure kräftig durch, setzt darauf Jodkalium hinzu und genau die erforderliche Menge Permanganat, um das Chloroform wieder zu entfärben. Darauf wird letzteres gewaschen bis zur fast neutralen Reaction. Als Blausäurelösung wendet man eine Auflösung von Cyankalium an, welche mit überschüssiger Salzsäure zersetzt ist und mit Permanganat titrirt wird, bis sie eine beständige, schwach rothe Färbung annimmt, um oxydirbare Verunreinigungen zu zerstören.

E. Reichardt[1]) bestimmt das *Jod* in der Weise, dafs Er das betreffende Jodmetall mit schwach saurer Eisenchloridlösung $^1/_2$ Stunde erhitzt, das übergetriebene freie Jod in einem bekannten Volum einer titrirten Natriumhyposulfitlösung auffängt und den Ueberschufs der letzteren mit Jodlösung von bekanntem Gehalte ermittelt. Die Methode giebt genaue Resultate in Gegenwart von Chloriden und Bromiden.

J. S. C. Wells und H. T. Vulte[2]) geben ein Schema zum Nachweise und zur Trennung der *Sulfide*, *Cyanide*, *Ferro-* und *Ferricyanide*, *Chloride*, *Bromide* und *Jodide* in Gemengen dieser Verbindungen. Die angesäuerte Lösung wird gekocht und prüft man die Dämpfe mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff. Sodann fügt man Natriumdicarbonat hinzu und destillirt bis zur Trockne, indem man das Uebergehende in Kalilauge auffängt, um sodann letztere auf Blausäure zu prüfen. Nach Entfernung der Cyanide und Wiederaufnahme mit Wasser wird so lange Kupfersulfat hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht und bis die Flüssigkeit sich blau oder grün färbt. Der Niederschlag enthält die Ferro- und die Ferricyanwasserstoffsäure, deren Gegenwart in der ursprünglichen Flüssigkeit mit Ferri- resp. Ferrosalzen ermittelt wird. Das Filtrat vom Niederschlage

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 642. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 699 (Ausz.).

der Kupfersalze wird mit einer concentrirten Lösung von Eisenammoniakalaun gekocht, um zum Zwecke der Auffindung von Jod die Dämpfe in Stärkelösung einzuleiten. Nach dem Verjagen des Jods setzt man Schwefelsäure, sowie verdünnte Kaliumpermanganatlösung hinzu und kocht, bis etwaiges Brom vertrieben ist. Die rückständige Flüssigkeit wird mit Silbernitrat und Salpetersäure auf Chlor geprüft.

G. Fauser[1]) bestimmt den in Wasser gelösten *Schwefelwasserstoff* durch Einfliefsenlassen der Lösung in eine Auflösung von überschüssigem Brom, Zusatz von Jodkalium und Titriren des von dem letzteren Element in Freiheit gesetzten Jods mit Natriumthiosulfat. Durch die Bromlösung, welche man durch Mischen einer $^1/_{10}$ Normallösung von bromsaurem Kalium mit Bromkalium und Salzsäure erhält, wird der Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandelt. Derselbe hat sich dieser Methode zur Bestimmung der Löslichkeit des *Schwefelwasserstoffs* in Wasser bedient.

P. Behrend und H. Kast[2]) handelten von der Titration geringer *Gasmengen* in *Gasgemischen*, welche Sie in der Bunteschen Bürette vornahmen, und die auch für Gasvolumina von weniger als 100 ccm und bei noch so geringem Gehalte an dem zu bestimmenden Bestandtheile zum Ziele führen soll. *Schwefelwasserstoff* wird mit Hülfe von Jodlösung, *Ozon* mit Jodkaliumlösung und später zuzusetzender Thiosulfatlösung bestimmt. — Bödländer[2]) bemerkte hierzu, dafs Behrend und Kast bei der Ozonbestimmung übersehen hätten, dafs das als Sperrflüssigkeit dienende *Wasser* und namentlich das zur Herstellung eines sicheren Verschlusses vorgeschlagene *Quecksilber* das *Ozon* zersetzen, im letzteren Falle unter Bildung von Quecksilberoxydul.

G. H. Bailey[3]) empfiehlt die Methode von Eschka[4]) für die Bestimmung des *Schwefels* in der *Steinkohle*. Um die *Sulfate* in der Kohle zu bestimmen, wird letztere mit kohlensaurem Natrium behandelt.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 754 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 388 (Ausz.). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 360. — [4]) JB. f. 1874, 967.

osmaer[1]) lobt im Allgemeinen die Methode von [2]) zur calorimetrischen Bestimmung des *Schwefels* im t es aber für erforderlich, an derselben einige Abän- anzubringen, welche Er namhaft macht. Statt des aumwollenzeuges soll man Keper anwenden, welcher Wasser auszukochen ist. An dem *Apparate* ist ein quetschhahn anzubringen. Die Luft verdränge man n Kohlensäurestrom. Der Cylinder ist mit Asbestpappe n.

Smith[3]) verwerthet den galvanischen Strom zur Oxy- *Schwefels* und anderer Elemente, um letztere später nen. Zur Oxydation des Schwefels im *Kupferkies* er- selbe etwa 10 g Aetzkali in einem kleinen Nickeltiegel bung des Wassers und brachte es danach zum Schmel- Tiegel wurde nun in Verbindung mit dem positiven Batterie gesetzt, auf das geschmolzene Aetzkali der Kupferkies geschüttet, sodann ein dicker Platindraht, m negativen Pole ausging, eben unter die Oberfläche nolzenen Aetzkali getaucht und nun die Kette ge- In dem mit einem durchlochten Uhrglase verschlossenen gann eine lebhafte Reaction. Nach zehn Minuten Strom unterbrochen, der zuvor abgekühlte Tiegel r erhitzt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei wefelwasserstoff noch schweflige Säure entweichen d nun die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum as schwefelsaure Baryum fiel eisenfrei aus. Der be- om entwickelte in einer Minute 10,45 ccm Knallgas. gleichzeitig die Metalle im Kupferkies bestimmen, so enken, daſs obiger wässeriger Auszug der Schmelze fer enthält, sowie daſs beim Auflösen des Rückstandes Salzsäure etwas Kupfer zurückbleiben kann und daſs llen der Platindraht mit Kupfer oder Eisen bedeckt. lstände lassen sich vermeiden, wenn man zuletzt für

Zeitg. 1889, 695. — [2]) JB. f. 1886, 1913. — [3]) Chem. News

einige Minuten den Strom umkehrt. Es ist dies nicht nöthig bei der Untersuchung von Kupferkies, dagegen bei der Analyse einiger anderer Mineralien. — *Schwefelkies* liefs sich nach obiger Methode nicht untersuchen, da nur die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure überging, selbst wenn der Strom eine halbe Stunde lang einwirkte. — Bei der Behandlung von *Chromeisenstein* nach obiger Methode wurde etwas zu wenig *Chrom* gefunden.

B. Schętlik[1]) bestätigte die bekannte Thatsache, dafs *Sulfide* sich mit Normalsäuren unter Zuhülfenahme von Phenolphtaleïn titriren lassen. Die Säure wird in der Kälte oder in der Siedehitze bis zum Verschwinden der rothen Farbe zugesetzt. In dieser Weise lassen sich auch unlösliche Sulfide bestimmen, falls dieselben durch Säuren zersetzbar sind. Derselbe besprach die Anwendung dieses Verfahrens zur Analyse des rohen *Natriumsulfides*.

P. Jannasch und T. W. Richards[2]) haben verschiedene Wege, aber erfolglos versucht, um zu verhindern, dafs bei der Ausfällung der *Schwefelsäure* aus Eisenlösungen in den Niederschlag Eisen übergehe. Sie versuchten z. B. den Zweck durch Reduction des Eisenoxyds mit Hülfe von Natriumamalgam, Magnesium oder Zink zu erreichen, fanden aber, dafs stets das schwefelsaure Baryum eisenhaltig blieb und dafs die Oxyde der reducirenden Metalle ebenfalls in der Fällung enthalten waren. Auch ein Zusatz von organischen Säuren wie Citronen-, Essig- oder Ameisensäure verhinderte nicht die Mitfällung von Eisen. Aus Ferrosalze enthaltenden Lösungen fällt weniger Eisen mit dem Baryumsulfate aus, als aus Ferrisalze führenden Flüssigkeiten. *Schwefelsaures Baryum* löst sich etwas in heifsen Ferrisalzlösungen, fällt aber beim Erkalten vollständig wieder aus. Dem schwefelsauren Baryum kann vor dem Glühen das Eisen durch Salzsäure nicht vollständig entzogen werden. Anscheinend fällt das Eisen in Form eines Doppelsalzes (*schwefelsaures*

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 211 (Ausz.). — [2]) J. pr. Chem. [2] 39, 321; Chem. News 60, 19 (Ausz.).

ryumoxyd) mit dem Baryumsulfat nieder, welches
r in der hellen Rothgluth zersetzt wird.. In Gegen-
n ist daher eine genaue Bestimmung der Schwefel-
directe Fällung mit Chlorbaryum nicht ausführbar.
aue Analyse von *Pyriten* ist nur die Aufschliefsung
ius mit Soda und Salpeter u. s. w. anwendbar. Die
Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen mit Chlor-
verlassen werden, da jenes Doppelsalz dabei auf-
er zu wenig Chlorbaryum verbraucht wird.
asch[1]) fand, dafs verdünnter Bromdampf *Sulfide*,
it, *Rothgültigerz* u. s. w., ebenso vollständig, aber
gisch zersetzt wie Chlor. Zur Ausführung des Ver-
ein mit concentrirter Schwefelsäure getrockneter
rch ein Brom enthaltendes Gefäfs und darauf durch
hr geleitet, in welchem man die Substanz in einem
hitzt. Der Gasstrom tritt zuletzt in eine Vorlage,
emisch gleicher Volume verdünnter Salzsäure (1:4)
tiger Weinsäurelösung enthält. Der in der Vorlage
flüssige Bromschwefel wird durch Brom in der
sung gebracht. Sodann bestimmt man in der Vor-
lsäure, Antimon und Arsen in bekannter Weise.
romstrome nicht flüchtigen Metalle, wie Blei, Kupfer
u bestimmen, wird der Inhalt des Schiffchens in
nit Salpetersäure behandelt, wobei das Bromsilber
angart zurückbleibt. Die in Lösung gegangenen
, Kupfer und Nickel) werden in üblicher Weise von
rennt. Zur Bestimmung des Silbers wird das Ge-
omsilber und Gangart mit verdünnter Cyankalium-
delt, welche das Silbersalz auszieht. Letzteres wird
ersäure gefällt und gewogen. Die Bromide von
isen sind in gelinder Hitze kaum flüchtig. Das
rei von Schwefelsäure sein und darf, falls man auch
stimmen will, kein Chlor enthalten, oder es mufs von
Schütteln mit Bromkalium befreit werden.

---

em. [2] 40, 230.

Derselbe[1]) schliefst *Pyrite* mit einem Salpetersäuredämpfe enthaltenden Luftstrom in der Hitze auf. Die Luft wird zunächst mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet, geht darauf durch rauchende Salpetersäure, tritt sodann in ein Kaliglasrohr ein, welches in einem kurzen Verbrennungsofen erhitzt wird und das Schiffchen mit der Substanz enthält, und gelangt zuletzt in zwei Bromwasser enthaltende Vorlagen. Nach dem Erkaltenlassen wird das Schiffchen im salpetersäurefreien Luftstrome kräftig geglüht und im Inhalte der Vorlagen die Schwefelsäure durch Fällung als Baryumsalz bestimmt. Das im Schiffchen verbliebene Eisenoxyd wird in concentrirter Salzsäure gelöst und wie üblich bestimmt.

Derselbe[2]) empfiehlt, die *Pyrite* behufs der Aufschliefsung im Sauerstoffstrome zu glühen, wobei man zu Anfang sehr vorsichtig erhitzt. Die entstandene Schwefelsäure geht in die Vorlage über, in welcher man sie bestimmt. Das im Schiffchen verbleibende Eisenoxyd wird durch Auflösen von Quarz und Gangart getrennt, sodann bestimmt.

G. Lunge[3]) hat die Methoden zur Bestimmung des *Schwefels* in *Pyritabbränden* und in analogen Fällen einem eingehenden Studium unterworfen. — Er erwähnt zunächst die Versuche, welche H. Rey auf Seine Veranlassung über die Methode von Pelouze in ihrer Anwendung auf frischen *Schwefelkies* angestellt hat. Auch bei diesen Versuchen ergaben sich, in Uebereinstimmung mit den Resultaten anderer Chemiker[4]) stets zu niedrige Gehalte an *Schwefel*. — Lunge hat von den für die Bestimmung des Schwefels in Kiesabbränden vorgeschlagenen Methoden diejenige von Watson[5]) als die genaueste, einfachste, am schnellsten ausführbare und billigste erkannt, welche Methode Er daher vor allen anderen zur Bestimmung des Schwefels in den Pyritabbränden und ähnlichen Fällen (auch in den *Dachschiefern*) empfiehlt.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 233. — [2]) Daselbst, S. 237. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 239. — [4]) Fresenius, Quant. Analyse (6. Aufl.), Bd. II, S. 462. — [5]) JB. f. 1888, 2530.

elbe[1]) bespricht in eingehender Weise die Bestim-
s *Schwefels* im *Schwefelkies* nach dem Verfahren der
sung mit Königswasser und derjenigen durch Schmelzen
und Salpeter, wobei in beiden Fällen die gebildete
äure als Baryumsulfat zur Wägung gelangt. Die That-
ſs in Gegenwart von Eisensalzen die Bestimmung der
äure als Baryumsulfat nicht ganz genau, nämlich stets
niedrig ausfalle, obgleich das Baryumsulfat immer
g sei, erachtet Derselbe durch die Untersuchungen von
h und Richards[2]) als völlig erklärt, nach welchen ein
sensulfat mit ausfällt. Lunge hat nun weiter von
ezat und Anast. Obregia[3]) Seine Methode zur Be-
des Schwefels im Schwefelkies nochmals studiren lassen,
her man das Mineral in Königswasser löst, zweimal mit
zur Trockne verdampft, mit Wasser und etwas Salz-
nimmt, aus dem Filtrate das Eisen durch einen mäſsigen
ſs von Ammoniak ausfällt, den Niederschlag mit sie-
Wasser vollständig auswäscht und im angesäuerten
die Schwefelsäure mit Chlorbaryum niederschlägt. Es
, daſs diese Methode allen Anforderungen der Genauig-
rach, ebenso wie die Methode von Fresenius[4]), bei
unächst der Schwefelkies durch Schmelzen mit Soda
eter aufgeschlossen wird. Letztere Methode ist nach
zeitraubender als die Seinige, welche letztere noch
ng bietet, daſs bei derselben der Schwefel im *Bleiglanz*
chwerspath nicht mit zur Bestimmung gelangt, ebenso-
ein Theil des im *Gyps* (als Schwefelsäure) enthaltenen
— Nach P. Jannasch[5]) giebt diese neue Arbeits-
nge's völlig genaue Resultate.
ge[6]) machte ferner noch einige Bemerkungen über Sein
rfahren. Das Eisenoxyd muſs in der Wärme durch
sigen Ueberschuſs von Ammoniak gefällt werden. Man

chr. angew. Chem. 1889, 473. — [2]) Dieser JB., S. 2334. —
80, 1154. — [4]) Daselbst, S. 1153. — [5]) J. pr. Chem. [2] 40, 236.
bst, S. 239.

läfst 10 Minuten lang stehen, filtrirt und wäscht auf dem Filter mit siedendem Wasser unter fortwährendem Rühren. Bei dieser Arbeitsweise hält der Niederschlag keinen Schwefel zurück. Man darf nicht das überschüssige Ammoniak vor dem Filtriren verjagen, da sonst Schwefelsäure in die Fällung übergeht.

C. und J. J. Beringer [1]) besprachen die volumetrische Bestimmung der *Schwefelsäure in salzsaurer Lösung* mit Hülfe von Chlorbaryum, bei welcher ein Ueberschufs des letzteren angewendet werden mufs und trotzdem noch Schwefelsäure in der Flüssigkeit verbleibt. Sie wiesen experimentell den herabdrückenden Einflufs von *Salpeter-* und *Salzsäure* auf das Resultat der Schwefelsäuretitrirung nach. *Essigsäure*, *Citronensäure* und *essigsaures Natrium* üben dagegen keinerlei Einflufs aus. Es ergab sich ferner, dafs die Titrirung in der Hitze genauer als in der Kälte ausfällt. Einen herabdrückenden Einflufs auf das Resultat der Schwefelsäurebestimmung in einer je 1 g Schwefel entsprechenden Menge Schwefelsäure übten ferner je 5 g der folgenden Salze nicht aus: Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorzink, Eisenchlorid, Kupferchlorid, Kaliumnitrat und Kaliumnitrit, und zwar in Gegenwart von Essigsäure und essigsaurem Natrium, während hingegen einen solchen Einflufs in mehr oder weniger deutlicher Weise ausübten: *Chlorcalcium* und *Eisenchlorür*. *Phosphorsaures* und *arsensaures Natrium* (5 g) erhöhten das Resultat; da aber die Säuren dieser Salze durch Eisenchlorid leicht unlöslich gemacht werden können, so hat ihre Gegenwart keinerlei Einflufs auf die Titrirung. — Dieselben verfahren daher bei der Bestimmung von *Schwefel* in folgender Weise: *Schwefelkies* oder ähnliche Materialien, deren Schwefel durch Behandlung mit Salpetersäure vollständig in Schwefelsäure übergeführt werden kann, werden (1 g ?) mit jener Säure oxydirt; sodann verdampft man die Lösung, nimmt mit Salzsäure auf, dampft nochmals stark ein, verdünnt mit Wasser, setzt 10 g essigsaures Natrium nebst 5 ccm Essigsäure hinzu, verdünnt auf 500 ccm und kocht auf. Substanzen, die nicht leicht durch Sal-

[1]) Chem. News 59, 41.

oxydirbar sind, werden zu 1 g mit 5 g Salpeter 1/4 oder
lang bei niedriger Temperatur geschmolzen; sodann
mit Wasser aus, setzt essigsaures Natrium mit Essig-
1 und verdünnt auf 500 ccm. Von unlöslichen *Sul-*
Schwerspath, schmilzt man 1 bis 2 g mit 5 g kohlen-
rium-Kalium, zieht mit Wasser aus, filtrirt, säuert mit
an und bringt auf 500 ccm. Alle diese zu titrirenden
n dürfen keine freien Mineralsäuren enthalten, aber
larin 5 oder 10 ccm Essigsäure vorhanden sein, sowie
essigsaures Natrium oder die sonst erforderliche
letzteren, um alle freien Mineralsäuren zu binden und
itrate oder Sulfate der Metalle zu zersetzen. Etwa
Eisenoxydulsalze werden zweckmäſsig vor der Titri-
rt. Die Titrirung wird unter stetigem Sieden über
lbrenner ausgeführt. Sobald Schwefelsäure in einer
obe der Flüssigkeit eine Färbung veranlaſst, ist die
beendigt. — Dieselben haben die Genauigkeit Ihres
durch die Analyse verschiedener frischer und ge-
wefelhaltiger Erze und verschiedener *Sulfate* nach-

ıntin [1]) bedient sich zur volumetrischen Bestimmung
einer Methode, welche auf folgendem Principe be-
n man einer salzsauren Lösung von *chromsaurem*
e Sulfate enthaltende Flüssigkeit hinzufügt, so fällt
es Baryum aus und die Chromsäure verbindet sich
en der Sulfate. Wird nun mit überschüssigem Ammo-
t, so fällt alles Baryum als Chromat nieder, während
n Baryum gebundene Chromsäure in Lösung bleibt.
ure kann nach dem Ansäuern mit Ferrosalzen be-
en. Ihre Menge entspricht der ursprünglich vorhan-
efelsäure. Zur Darstellung der salzsauren Lösung von
n Baryum werden 19,48 g neutrales Kaliumchromat
Wasser gelöst, 50 bis 100 ccm reine Salzsäure und
am eine Auflösung von 24,35 g Chlorbaryum hinzu-

c. chim. [3] 1, 21.

gefügt, worauf man auf 1000 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Flüssigkeit fällen 0,3 bis 0,4 g Schwefelsäure. Da dieselbe etwas überschüssiges chromsaures Kalium enthält, so mufs bei allen Titrirungen eine ein für alle Male zu bestimmende Correctur in Abzug gebracht werden, welche man findet, indem man 100 ccm der Lösung mit Ammoniak übersättigt und in $^1/_{10}$ des Filtrates die Menge der darin noch vorhandenen Chromsäure durch Titrirung mit Ferrosalzen nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bestimmt. Zur Herstellung der Eisenoxydulsalzlösung werden 20 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium nebst 10 ccm reiner Schwefelsäure zu einem Liter in Wasser gelöst. Um zu erkennen, wann genug von der Eisenoxydulsalzlösung angewendet worden ist, prüft man mit Ferricyankaliumlösung und hört mit der Titrirung auf, sobald letzteres eine Blaufärbung erzeugt. Chloride und Nitrate sind ohne Einflufs auf die Resultate. Das Gegentheil gilt von den Chloraten und Phosphaten. Will man beispielsweise im schwefelsauren Kalium die Schwefelsäure bestimmen, so löst man 1 g des Salzes in 600 ccm Wasser, setzt 100 ccm der salzsauren Baryumchromatlösung und später überschüssiges Ammoniak hinzu, füllt zu einem Liter auf, filtrirt, setzt zu 100 ccm des Filtrates 5 ccm reine Schwefelsäure und läfst sodann aus einer Bürette die Ferrosulfatlösung zufliefsen, bis eine Spur der letzteren im Ueberschusse ist. Dabei geht die Farbe der Flüssigkeit aus Roth in Olivenbraun, Grün und zuletzt in Bläulichgrün über, worauf man die Prüfung auf überschüssiges Ferrosalz anstellt. Substanzen, welche organische Materien enthalten sollten, werden mit salpetersaurem Natrium geschmolzen, um dann die Lösung der Schmelze mit wenig überschüssigem Ammoniak, etwas Chlorcalcium (zur Fällung der Phosphorsäure) und wenig Soda zu versetzen, zu filtriren und in einem Theile des Filtrates nach dem Ansäuern in gewohnter Weise mit salzsäurehaltiger, chromsaurer Baryumlösung u. s. w. die Schwefelsäure zu bestimmen. Die Methode giebt sehr genaue Resultate; man kann sie auch zur Bestimmung der *Schwefelsäure* in *Wässern* anwenden, wobei man von letzteren 800 ccm anwendet, ohne Verdampfungen vornehmen zu müssen.

tlik[1]) benutzt zur Bestimmung des *Schwefelsäure-* in *rauchender Schwefelsäure* folgende Methode. Er s einer Bürette Wasser in 100 g der gut gekühlten ein auf die Flüssigkeit fallender Tropfen sich ohne ng von Dämpfen auflöst. Jeder verbrauchte Cubik- Wasser zeigt 4,444 Proc. Anhydrid an. Rauchende ıre mit mehr als 35 Proc. Anhydrid verdünnt man trirung auf einen Gehalt von 30 bis 35 Proc. durch Schwefelsäuremonohydrat bekannter Stärke.

. Marsh[2]) wies darauf hin, dafs beim Erhitzen von *fat* mit Papier ein Theil jenes Salzes zu *Baryumsulfid* rd. Es darf daher bei der Bestimmung von *Schwefel* on *Schwefelsäure* nicht versäumt werden, die Filter- t dem Baryumsulfat mit Schwefelsäure zu befeuchten als zu erhitzen, bevor man wägt.

Andrews[3]) gab eine mafsanalytische Methode an mung der *Schwefelsäure* in *Sulfaten.* Das Verfahren bar in Gegenwart der Salze von Silber, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Aluminium, Calcium und Magnesium. zt die heifse Lösung eines Sulfates im Ueberschufs Auflösung von chromsaurem Baryum in Salzsäure, neutralisirt mit kohlensaurem Calcium (frei von Gyps, em Baryum und Strontium). Man filtrirt und wäscht Mengen heifsen Wassers. Das erhaltene Filtrat wird ıre angesäuert und mit Jodkalium versetzt, um darauf wordene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium zu be- Das anzuwendende chromsaure Baryum darf schwefel- um enthalten, es mufs aber völlig frei sein von löslichen Chlorbaryum, salpetersaurem und kohlensaurem Ba- ls Salze von Eisenoxyd, Nickel oder Zink zugegen , neutralisirt man nicht mit kohlensaurem Calcium, it Ammoniak. Man macht alsdann die Flüssigkeit nmoniakalisch und kocht den Ueberschufs des Ammo-

Zeitg. 1889, 1670. — [2]) Chem. News 59, 309. — [3]) Am. Chem.

niaks nahezu fort. Diese Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure kann auch dazu dienen, um in einem Gemische von *schwefelsaurem Kalium* und *Natrium* auf indirectem Wege diese beiden Metalle zu bestimmen.

J. Lüttke[1]) weist *Natriumthiosulfat* im *Natriumdicarbonat* nach, indem Er eine Lösung (1:30) des schwefelsäurefreien Dicarbonates mit Salzsäure übersättigt, salpetersaures Baryum und etwas Kaliumpermanganat hinzufügt. War Thiosulfat zugegen, so scheidet sich nunmehr schwefelsaures Baryum aus. Wenn das Dicarbonat sulfathaltig war, so mufs vor dem Zusatze des Permanganates das abgeschiedene schwefelsaure Baryum entfernt werden.

M. A. v. Reis[2]) berichtet über die Bestimmung von *Schwefel* und *Phosphor* im *Eisen*. Da anderenfalls sich stets in dem aus dem phosphormolybdänsauren Ammonium erhaltenen phosphorsauren Ammonium-Magnesium Spuren von Eisen befinden würden, so wird das phosphormolybdänsaure Ammonium nach viermaligem Auswaschen mit je 10 ccm normaler Salpetersäure mittelst 15 ccm einer Auflösung von 10 g Citronensäure und 100 ccm Ammoniaklösung von der Dichte 0,91 in einem Liter in Lösung gebracht, sowie mit 2,5 procentiger Ammoniaklösung nachgewaschen. Der aus der so resultirenden Flüssigkeit sich ergebende Niederschlag von phosphorsaurem Magnesium-Ammonium ist eisenfrei. Die Gegenwart von Arsen soll hier keinerlei Einflufs ausüben. — Derselbe empfiehlt ferner zur Bestimmung des *Schwefels* im Eisen eine Abänderung der Methode von Eschka[3]) zur Bestimmung des Schwefels in den Coaks. Nach v. Reis werden 5 g Eisen mit 5 g einer Mischung von 2 Thln. Magnesia und 1 Thl. wasserfreier Soda zehn Minuten lang der Rothgluth ausgesetzt, um dann die Masse erkalten zu lassen, zu zerdrücken, weitere 20 Minuten unter wiederholtem Umrühren zu erhitzen, nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser auszukochen, zu filtriren und in einem gemessenen Theile des gleichfalls gemessenen Filtrates nach Zusatz von etwas Wasserstoffhyperoxyd in gewohnter Weise

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 994 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889 a, 115 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1874, 967.

die Schwefelsäure zu bestimmen. — B. Platz[1]) vertheidigt Seine[2]) eigene Methode zur Bestimmung des *Schwefels* im *Eisen* gegen einige von v. Reis gemachten Einwände, indem Er hervorhebt, dafs bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Schwefelverluste eintreten, weder durch Entwickelung von Schwefelwasserstoff, noch auch durch Abscheidung von freiem Schwefel, wie dies v. Reis behauptet hatte.

S. Neumann[3]) fand, dafs bei der Verbrennung von Gemischen von *Sauerstoff* und *Ammoniak* bei Anwendung desselben Eudiometers die Entzündung von der Zusammensetzung des Gasgemisches, von der Art des Funkens und von dem Drucke abhängt. Unter normalen Bedingungen verbrennt eine dem vorhandenen Sauerstoff entsprechende Menge Ammoniak zu Wasser und Stickstoff nach der Gleichung: $4 NH_3 + 6 O = 4 N + 6 H_2O$. Ist überschüssiger Sauerstoff zugegen, so wird etwas Stickstoff oxydirt, während bei Ueberschufs an Ammoniak letzteres ganz oder theilweise in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt wird. Wenn der Funken unter so niedrigem Drucke in das Gemisch eintritt, dafs keine Entzündung erfolgen kann, so vermag das Ammoniak langsam zu verbrennen. Es bildet sich alsdann durch theilweise Oxydation des letzteren Wasser, neben dem frei gewordenen Stickstoff bleiben unverändertes Ammoniak und freier Sauerstoff zurück, bis endlich die gesammte Menge oxydirt wird. Beim Durchschlagen des Funkens verbindet sich nascirender Wasserstoff mit dem Ozon und das Gemisch entzündet sich, sobald die frei gewordene Wärme genügt, um die Verbrennung zu unterhalten, während im anderen Falle jene locale Oxydation eintritt.

W. M. Stein und P. W. Schwarz[4]) lieferten Beiträge zur Bestimmung des *Ammoniaks* durch Destillation.

O. Foerster[5]) machte weitere[6]) Mittheilungen über die Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten* nach Kjeldahl's Methode[7]).

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 831 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2398. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 754 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 428. — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 229. — [6]) Daselbst 1888, 1555; nicht in den JB. übergegangen. — [7]) JB. f. 1883, 1585 f.

Bei dem damals von Ihm angegebenen Verfahren soll man zuerst die Phenolsulfosäure enthaltende Schwefelsäure und dann das thioschwefelsaure Natrium zusetzen. Die Phenolsulfosäurelösung soll nicht mehr als 7 und nicht weniger als 4 Proc. Phenol enthalten. Die Aufgabe des unterschwefligsauren Natriums ist diejenige, den Stickstoff in eine nicht flüchtige Verbindung überzuführen, und zwar nach der Gleichung: $6 H_2SO_4 + 4 HNO_3 + Na_2S_2O_3 = 4 SO_4(NO_2)HO + 2 NaHSO_4 + 3 H_2O + 2 H_2S$ [1]). Das früher vorgeschriebene Abkühlen während des Zusatzes der Phenolsulfosäure und des Thiosulfates kann fortfallen. Nach der Behandlung mit letzterem fügt man 10 ccm concentrirte Schwefelsäure, sowie hinreichend Quecksilber hinzu und verfährt weiter wie bei Kjeldahl's (l. c.) Methode. Das Ammoniak wird am besten in einem Kugelapparate aufgefangen.

A. Devarda [2]) findet Jodlbauer's [3]) Abänderung der Methode von Kjeldahl (oben) zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *Nitraten* sehr brauchbar zur Bestimmung des *Gesammtstickstoffs* in *Düngern*, während dieselbe bei der Analyse von *Nitratdüngern* weniger genaue Resultate giebt als das Verfahren von Devarda [4]). Die Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure, Phenol und Phosphorsäure, statt Phenol und Schwefelsäure, ist nicht immer vortheilhaft. Bei Anwendung von 0,5 g eines Nitrates kann das Abkühlen fortfallen; dagegen mufs dies vorgenommen werden, wenn viel organische Substanz zugegen ist. Wenn man die Schwefelsäure und die Phenolschwefelsäure gleichzeitig zusetzt, so ergeben sich ziemlich stark niedrigere Werthe als bei nach einander folgendem Zusatze der beiden Reagentien, wobei man die Schwefelsäure zuletzt hinzufügt.

F. Martinotti [5]) hat die Methode von Kjeldahl zur Bestimmung des *Stickstoffs* eingehend studirt. — O. Förster [6]) lieferte Beiträge zur Bestimmung des *Salpetersäure-Stickstoffs* nach derselben Methode (JB. f. 1883, 1585 f.).

W. Kalmann [7]) bestimmt *salpetrige Säure* neben Salpeter-

---

[1]) Die im Original gegebene Gleichung ist unrichtig. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 388. — [3]) JB. f. 1886, 1914. — [4]) JB. f. 1888, 2532. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 415. — [6]) Daselbst, S. 422. — [7]) Dingl. pol. J. 271, 47 (Ausz.).

ch Ueberführung der ersteren mit Jodwasserstoff in as, welches gemessen wird, nach der Gleichung $NaNO_2$ = NaJ + NO + J + H_2O.

ırster[1]) hat gefunden, dafs frischer, in Eisessig auf- *Speichel* mit den Griefs'schen Reagentien[2]) auf *sal- ure* keine Reaction gab, dafs aber die Färbungen in ten Weise eintraten, sobald etwas Ammoniak hinzu- rde. Dies hängt nicht etwa davon ab, dafs das zu- nmoniak durch das Wasserstoffhyperoxyd des Speichels iger Säure oxydirt werde, da sonst ja dasselbe mit Natur aus im Speichel enthaltenen *Ammoniak* ge- ıd der Speichel auch direct die Nitritreaction geben Eisessig aufgefangener Speichel giebt nach 24 Stunden tion mehr auf Wasserstoffhyperoxyd, dagegen erhält Salpetersäure. In verdünnter Schwefelsäure findet lation des im Speichel enthaltenen Ammoniaks schon ı Minuten statt. — Die Reaction der Nitrite tritt in rer Lösung viel rascher ein als in schwefelsaurer (ver- ıwefelsäure). Dies ist besonders sehr auffallend, wenn Prüfung Sulfanilsäure und α-Naphtylamin anwendet, agegen bei Benutzung von m-Phenylendiamin. Die von *essigsaurem Ammonium* beschleunigt noch das Auf- Nitritreaction, indem dann schon nach wenigen Minuten e Farbenintensität sich zeigt, welche sonst erst nach oder viel später erreicht wird. — Ein Zusatz von Ammoniumlösung empfiehlt sich bei der Prüfung *r* auf *Nitrite* und hat Derselbe behufs dieser Prüfung *Reagenspapiere* herstellen lassen, deren eine Sorte Phenylendiamin und die andere (roth) α-Naphtylamin anilsäure enthält. Diese Papiere eignen sich auch zum von Spuren von *Stickoxyd* in Dämpfen, namentlich Papiere mit einer Lösung von essigsaurem Ammonium werden.

hwarz[3]) erhitzt *Jodkalium* (0,5 g), behufs der Auf-

1889, 1909. — [2]) JB. f. 1870, 953; f. 1878, 1047. — [3]) Zeitschr. 1889, 750 (Ausz.).

suchung von *Nitrat* darin, mit Kupfervitriol (1 g), schwefligsaurem Natrium (0,8 g) und Wasser (10 ccm) so lange, bis alles Jod als weifses Kupferjodür abgeschieden ist. Jm bläulichen Filtrate sucht Er das Nitrat auf.

Bailhache[1]) bestimmt die *Salpetersäure* mit Hülfe einer stark schwefelsauren Auflösung von Ferrosulfat, wobei Er das nicht zur Oxydation kommende Ferrosalz mit Kaliumdichromat titrirt. Folgende Reagentien kommen dabei zur Anwendung: Eine Auflösung von 100 g chemisch reinem Eisenvitriol und 75 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem Liter, eine solche von 17,85 g trockenem, reinem Kaliumdichromat in einem Liter, eine Auflösung von 50 g wasserfreiem, salpetersaurem Natrium in einem Liter (gelöst in reinem Wasser oder besser in einer concentrirten Auflösung von Natriumdicarbonat), eine kalt gesättigte Lösung des letzteren Salzes, eine stark verdünnte Ferricyankaliumlösung. Da das Ferrosulfat stets Ferrisalz enthält, so löst man in Wahrheit nicht 100, sondern 102 bis 110 g davon zu einem Liter auf und verdünnt später diese Lösung in der Weise, dafs dieselbe von genau 1 Vol. Kaliumdichromatlösung eben oxydirt wird. Je ein Liter der beiden Flüssigkeiten entspricht genau 10,192 g wasserfreien, salpetersauren Natriums oder 6,475 g Salpetersäureanhydrid oder 1,6786 g Stickstoff. Zur Ausführung der Reaction dient ein geaichter 250 ccm-Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, welcher zwei Glasröhren trägt, deren eine 5 bis 6 cm lang und oben in eine Spitze ausgezogen ist, während die andere bis zu einem Abstande von 0,5 cm sich dem Kolbenboden nähert und einen durch einen Hahn verschliefsbaren, cylindrischen Trichter von 35 bis 40 ccm Capacität trägt. Durch letzteren wird die zu untersuchende Nitratlösung und auch die Dicarbonatlösung eingelassen, welche letztere dazu dient, um zu Anfang des Versuches aus dem Apparate die Luft und am Schlusse die Reste von Stickoxyd zu verjagen. Zur Ausführung einer Salpetersäurebestimmung verfährt man nun in folgender

---

[1]) Compt. rend. 108, 1122; Bull. soc. chim. [3] 2, 1, 9; Chem. News 59, 293 (Ausz.).

Man führt in den Kolben 50 ccm der titrirten Ferro-
ng, sodann etwa 25 ccm concentrirte Schwefelsäure ein,
den Gummistopfen sammt den Röhren auf, bringt den
auf ein schon erhitztes Sandbad, führt durch den
etwa 25 ccm der Natriumdicarbonatlösung tropfenweise
uf allmählich 10 ccm der Salpetersäurelösung (erhalten
laugen von 5 g *Salpeter* oder *Dünger* mit Wasser und
auf 100 ccm), hält das Ganze dauernd im Kochen,
ießlich abermals nach und nach 25 ccm der Dicarbonat-
rch den Trichter, nämlich, wenn die Reaction im Kolben
st, kocht noch fünf Minuten, füllt den Kolben mit
Wasser an, verstopft ihn, läßt erkalten, füllt zur
und nimmt nach dem Umschütteln 200 ccm Flüssigkeit
elcher man in einer Porcellanschale tropfenweise aus
ette so lange von der Chromatlösung hinzufügt, bis ein
er Flüssigkeit mit Ferricyankalium eine Blaufärbung
Einige von Debesse ausgeführte Beleganalysen beweisen
lässigkeit des obigen Verfahrens. Die Ferrosulfatlösung
n einer Kohlensäureatmosphäre lange Zeit unverändert.
Müller[1]) hat die Methode zur colorimetrischen Be-
der *Salpetersäure* mit Hülfe von Diphenylamin einer
nterzogen. Er empfiehlt, in folgender Weise zu ar-
n einem Reagensröhrchen mischt man 5 ccm einer
von 0,2 g Diphenylamin in einem Liter concentrirter
ure mit 1 ccm der auf Nitrate zu prüfenden Flüssig-
ttelt durch und beobachtet sofort die blaue Farbe der
welche sehr hell sein muſs. Sollte das Blau zu dunkel
so ist die Nitratlösung entsprechend zu verdünnen.
ird der Gehalt dieser Flüssigkeit durch vergleichende,
sche Versuche mit Nitratlösungen von bekannter Stärke
und durch Berechnung derjenige der ursprünglichen
geleitet.

svay de N. Ilosva[2]) hat eingehend die Reactionen
rigen Säure und der *Salpetersäure* behandelt. Das

---

soc. chim. [3] 2, 670. — [2]) Daselbst, S. 347.

Griefs'sche Reagens [1]) (bestehend aus den Sulfaten der Sulfanilsäure und des α-Naphtylamins) ist sehr empfindlich zur Aufsuchung der salpetrigen Säure, welche letztere man auch mit seiner Hülfe von der Salpetersäure unterscheiden kann. Beträgt jedoch die Verdünnung der Säure 1:1000 Millionen, so tritt die Reaction selbst in der Wärme erst in 15 bis 20 Minuten ein, in der Kälte sogar erst nach einer oder mehreren Stunden. Wenn die Sulfanilsäure und das α-Naphtylamin in verdünnter Essigsäure gelöst wurden, so ergab sich in der Kälte eine sehr scharfe Reaction in fünf bis sechs Minuten und in der Hitze in einer Minute, falls die Verdünnung der salpetrigen Säure 1 : 1000 Millionen betrug. Das Reagens wird bereitet durch Auflösen von 0,5 g Sulfanilsäure und 0,05 g α-Naphtylamin in 150 ccm verdünnter Essigsäure. — Um Salpetersäure neben salpetriger Säure aufzufinden, zerstört man letztere in saurer Lösung mit Hülfe von Harnstoff und sucht sodann die Salpetersäure mit Hülfe einer Auflösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure auf.

G. Lunge [2]) suchte die von Ilosvay [3]) vorgeschlagene Modification der Griefs'schen Methode des Nachweises von *salpetriger Säure* noch weiter zu verbessern. Nach Obigem hatte Ilosvay vorgeschlagen, die Prüfung nicht in schwefelsaurer oder salzsaurer, sondern in essigsaurer Flüssigkeit vorzunehmen, wobei die Reaction schneller und intensiver eintritt. Er hatte vorgeschrieben, 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure zu lösen, 0,1 g festes α-Naphtylamin mit 20 ccm Wasser zu kochen und der vom Bodensatze abgegossenen, farblosen Lösung 150 ccm verdünnter Essigsäure zuzusetzen. Einer auf salpetrige Säure zu prüfenden Flüssigkeit (20 ccm etwa) sollte man nun einige Cubikcentimeter der Sulfanilsäurelösung zusetzen, auf 70 bis 80° erwärmen und darauf die Naphtylaminlösung hinzufügen. Lunge bestätigt die Angaben von Ilosvay, räth aber die Lösung der Sulfanilsäure mit der Naphtylaminlösung zu mischen und dieses Reagens für die Prüfungen aufzubewahren. Dasselbe ist unempfindlich gegen das Licht. Es darf sich nicht beim Auf-

[1]) Vgl. JB. f. 1870, 953; f. 1878, 1047. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 666. — [3]) Dieser JB., S. 2347 f.

röthen, was von dem Zutritte von salpetrige Säure er Luft abhängen würde. Ist eine Röthung dennoch , so kann man das Reagens durch Schütteln mit Zink- Filtriren wieder völlig brauchbar machen.

. Drown und H. Martin [1]) verdampfen zur Bestimmung *ischen Stickstoffs* im *Wasser*, nach der Methode von [2]) 500 ccm Wasser in einem Rundkolben auf etwa n, setzen 10 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu und s zur völligen Verdampfung des Wassers. Die rück- hwefelsaure Lösung, welche farblos oder kaum gelb sein d mit etwas festem Kaliumpermanganat bis zur Grün- rsetzt, nach dem Erkalten mit 200 ccm ammoniakfreiem rdünnt, mit 100 ccm Natronlauge (1:5) destillirt, und at mit Nefsler's Reagens colorimetrisch das gebildete bestimmt. Die Gegenwart von Salpetersäure und sal- äure im Wasser soll hier ohne Bedeutung sein. Als eies Wasser in obiger Weise nach Zusatz geringer on Harnstoff, Harnsäure oder Naphtylamin behandelt gaben sich genau die den angewandten Mengen jener entsprechenden Quantitäten von Ammoniak, und zwar ortlassung des Permanganates. Ebenso bei der Analyse rn erwies sich die Fortlassung jenes Zusatzes von Per- als unschädlich. Dieselben fanden weiter, dafs bei de von Wanklyn zur Bestimmung des sogenannten *dstickstoffs* [3]) im Wasser durch Destilliren des letzteren anganat u. s. w. in *natürlichen Wässern* nur etwa el organischer Stickstoff gefunden wurde, als bei Ihrer ethode. Bei Grundwässern wurde sogar noch weniger dstickstoff im Vergleich zum totalen organischen Stick- nden.

ffmann und W. Beam [4]) rathen, bei der obigen Methode n und Martin zur Bestimmung des *organischen Stick-*

. News 59, 272; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 463 (Ausz.). — 3, 1585 f. — [3]) Vgl. JB. f. 1867, 827 f. — [4]) Am. Chem. J. 11, News 59, 310; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 545 (Ausz.).

stoffs im *Wasser* schon vor dem Beginne des Eindampfens dem letzteren Schwefelsäure hinzuzufügen, da beim Kochen der Wässer für sich oft ein erheblicher Theil des Stickstoffs der organischen Substanzen verloren geht. Bei der so modificirten Methode findet man zusammen das im Wasser verhandene, fertig gebildete Ammoniak und das aus organischen Substanzen hervorgehende. Von dieser Summe mufs man also das schon im Wasser vorhandene Ammoniak abziehen, um das dem organischen Stickstoff entsprechende zu finden. Anstatt nach der Behandlung mit Schwefelsäure alkalisch zu machen und zu destilliren, setzen Dieselben einfach kohlensaures Natrium hinzu und bestimmen im Filtrate direct das Ammoniak nach Nefsler.

F. Musset[1]) fand, dafs die Nachweisung der *salpetrigen Säure* im *Trinkwasser* mit *Jodzink-Stärkelösung* selbst bei Ersatz der Schwefelsäure durch Essigsäure unsicher ist. Bei der Analyse eines Wassers ergab sich ein fortdauerndes Nachdunkeln der Blaufärbung, was nicht von einem Gehalte an Eisenoxyd, sondern von Bacterien bedingt war. Im Destillate des mit Essigsäure sauer gemachten Wassers trat die Blaufärbung nicht auf, weshalb Derselbe räth, die Prüfung auf salpetrige Säure mit Jodzink-Stärkelösung stets im Destillate auszuführen. Einfacher ist aber die Anwendung von *Diamidobenzol*.

B. Proskauer[2]) bemerkte zu vorstehender Abhandlung, dafs es nach J. Ruhemann[3]) genügt, das Wasser durch ein dichtes Filter laufen zu lassen, um die Mikroorganismen zurückzuhalten. Die Reaction mit Jodzink-Stärke ist empfindlicher als diejenige mit *m-Phenylendiamin*. Auch das von Meldola[4]) beschriebene *Tetraazosalz*, $C_6H_4{=}N_2Cl . N_2C_6H_4N(CH_3)_2$, eignet sich, selbst bei Gegenwart von organischen Verbindungen, Ferrisalzen u. s. w., zum Nachweise von Nitriten im Trinkwasser, und zwar noch für 0,05 mg Salpetrigsäureanhydrid. Die Reaction hält sich lange und kann wahrscheinlich auch zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure dienen.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 548 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 705 (Ausz.). — [3]) In der JB. f. 1888, 2480 besprochenen Abhandlung. — [4]) JB. f. 1884, 1571.

joux[1]) empfiehlt als Reagens auf *Nitrite* im *Wasser* ng von 3 g Phenol und 37 g Eisessig, welche Er *Aceto*-nt. Dieses Reagens reagirt nicht auf Nitrate. Wird it dem Wasser eingedampft und sodann Ammoniak , so entsteht bei Gegenwart von Nitriten eine mehr er starke Gelb- bis Braunfärbung, welche auch zur chen Bestimmung der Nitrite Verwendung finden kann. looker[2]) wendet das *Carbazol* zur colorimetrischen ; der *Nitrate* im *Trinkwasser* an. Als Reagentien Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84; 2. eine (sehr ösung von 0,6 g Carbazol in 100 ccm Eisessig; 3. eine bare) Carbazollösung in Schwefelsäure, welche man ellen Zusatz von 15 ccm jener concentrirten Schwefel- ccm der vorigen Lösung erhält, und welche nach tunden angewandt, aber nach 6 Stunden unbrauchbar e Salpeterlösung mit 0,045 mg Salpetersäure = 0,01 mg ı je 1 ccm; 5. eine eisen- und chlorfreie Auflösung von chwefelsaurer Thonerde in einem Liter und 6. eine n 4,3943 g Silbersulfat in einem Liter. Alle diese aufser dem vierten, müssen frei sein von Stickoxyden ı auf Carbazol wirkenden Stoffen. Sofern das zu unter-Vasser frei ist von Stoffen, welche das Resultat beein-ıgt man 2 ccm desselben mit 4 ccm der Schwefelsäure mischt gut, läfst erkalten, und setzt 1 ccm der schwefel-bazollösung hinzu. Aus der Stärke der auftretenden ınn man den Gehalt des Wassers an Nitraten durch le colorimetrische Versuche mit Salpeterlösungen von Gehalte ableiten. Bei der Bestimmung des Stickstoff- Lösungen von *Nitriten* nach diesem Verfahren mufs lem Resultate 20 Proc. abziehen. Bei gleichzeitiger t von Nitraten und Nitriten müssen, wenn grofse Ge-erlangt wird, die Nitrite speciell bestimmt werden. Bei von Eisen findet man zu viel an Nitraten, doch beträgt

Centr. 1889b, 939 (Ausz.). — [2]) Am. Chem. J. 11, 249; ew. Chem. 1889, 431 (Ausz.).

der Fehler bei Anwesenheit von nicht mehr als 0,1 Eisen in 100 Litern Wasser nicht mehr als 0,01 Nitrat in 100 Litern. Sollte das Wasser Eisen in gröſseren Mengen enthalten, so wird ein gemessenes Volum des ersteren nach Zusatz von etwas Alkali zur Trockene verdampft, der Rückstand aufgelöst und die Lösung auf das ursprüngliche Volum verdünnt. Chloride erhöhen das Resultat der Bestimmung der Nitrate mit Carbazol. Man bestimmt daher die Menge des Chlors, fällt dies aus 100 ccm mit normaler Silberlösung aus, setzt 2 ccm der Aluminiumsulfatlösung hinzu und verdünnt alsdann auf 110 ccm, um darauf im Filtrate die Bestimmung der Nitrate auszuführen.

S. Rideal [1]) handelte von den colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der *Nitrate* im *Trinkwasser*.

P. Maiſsen und E. Rossi [2]) fanden bei der Destillation von *phosphorsaurem Magnesium-Ammonium* (5,40 Proc. Stickstoff) mit Wasser und Magnesia nur 4,113 bis 4,598 Proc. Stickstoff, wenn zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt wurden. Bei längerer Destillation fanden Sie 4,569 bis 4,772 Proc. Stickstoff. Wenn so lange destillirt wurde, bis im Destillate mit Neſsler's Reagens kein Ammoniak mehr nachweisbar war, so ergaben sich 5,018 bis 5,250 Proc. Stickstoff. Diese Thatsache ist wichtig bei der *Ammoniakbestimmung* in solchen *Düngern*, die nicht mit Aetzalkalien oder Aetzkalk erhitzt werden können, weil sonst die organischen Substanzen zersetzt würden. Schon Boussingault hatte beobachtet, daſs das vor längerer Zeit gebildete phosphorsaure Magnesium-Ammonium durch Magnesia nicht vollständig zersetzt wird, wohl aber das frisch gefällte. Als Jene nach des Letzteren Vorschlag das Salz in Salzsäure lösten und mit Magnesia destillirten (zwei Drittel der Flüssigkeit), bis keine Spur Ammoniak mehr überging, erhielten Sie 5,382 bis 5,412 Proc. Stickstoff. Sie rathen daher, die jenes Salz enthaltenden Dünger mit Salzsäure zu behandeln und dann erst mit Magnesia zu destilliren.

G. Denigès [3]) schlug vor, zur Unterscheidung von *Phosphor-*

---

[1]) Chem. News 60, 261. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 611 (Ausz.). — [3]) Bull. soc. chim. [3] 2, 787.

nd *Phosphoroxychlorid* einige Tropfen der fraglichen auf wenig Zinkstaub zu giefsen, welcher sich in einem ;eagensröhrchen befindet. Mit Phosphortrichlorid er-eine merkliche Reaction, während mit Phosphoroxy-rt eine lebhafte Reaction eintritt, wobei das graue schmutziggrün und darauf gelb wird. Sofern es sich ortrichlorid handelte, löst sich später die Masse fast in Wasser. Dagegen hinterbleibt bei Anwendung von ychlorid ein beträchtlicher Rückstand.

ıdeshagen[1]) stellte ausgedehnte analytische Studien *'hosphordodekamolybdänsäure*, die Bedingungen ihrer l ihrer Abscheidung als *Ammoniumsalz* an, und zwar ce auf die Bestimmung der *Phosphorsäure*. Es sei die Abhandlung verwiesen.

;ampbell[2]) gründete eine Methode zur volumetri-mmung von *Phosphor* im *Eisen* und *Stahl* auf die dafs *Molybdänsäure* in salzsaurer Lösung durch Zinn-*Molybdänpentachlorid* reducirt wird, und dafs man alytisch mit Kaliumdichromat bestimmen kann, wobei hufs an letzterem mit Eisenchlorür zurücktitrirt wird. ausgesetzt, dafs das *phosphormolybdänsaure Ammonium* nensetzung habe: $3(NH_4)_2O.P_2O_5.22MoO_3.12H_2O$. g Stahl oder *Schmiedeeisen* in 20 bis 25 ccm Salpeter-spec. Gewicht 1,20, verdampft auf die Hälfte, setzt etersäure von der Dichte 1,42 hinzu, kocht weiter, und nach etwa 0,5 g Kaliumchlorat hinzu, bis sich eroxyd abgeschieden hat, zerstört den Ueberschufs an Kalium durch einige Tropfen Salzsäure vom spec. 9, wobei das Mangan wieder in Lösung geht, giebt m Salpetersäure von der Dichte 1,42 hinzu und ver-10 bis 15 ccm. Nach Zusatz von 10 bis 15 ccm Wasser rkalten fällt man das Eisen durch Ammoniakflüssig-pec. Gewicht 0,92, löst den Niederschlag wieder in schüssiger Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 und

---

r. anal. Chem. 1889, 141; Chem. News 60, 168, 177, 188, 201, tschr. anal. Chem. 1889, 703 (Ausz.).

fällt nun mit 20 ccm der Molybdänlösung (siehe unten). Nach 10 Minuten währendem Stehen bei 60° wird filtrirt, der Niederschlag zunächst mit Wasser ausgewaschen, welches 3 Proc. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20 enthält, und zuletzt einige Male mit reinem Wasser. Die Fällung löst man in Ammoniak, verdünnt auf 70 bis 80 ccm, fügt 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 hinzu, sodann sechs bis acht Tropfen der Zinnchlorürlösung (siehe unten) und prüft, ob auf Zusatz eines weiteren Tropfens der letzteren die anfangs dunkel-, später hellbraune Färbung der Flüssigkeit sich nicht mehr ändert. Nach Zusatz von 10 ccm einer 7 proc. Quecksilberchloridlösung wird aus einer Bürette etwas überschüssige Kaliumdichromatlösung (siehe unten) hinzugegeben, von welcher 1 ccm 0,0001 g Phosphor entspricht. Darauf stumpft man den Ueberschufs an Salzsäure durch 10 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht 0,92 ab und titrirt mit einer Eisenchlorürlösung (siehe unten) zurück, von welcher 1 ccm 0,0001 g Phosphor entspricht. Von *Roheisen* löst man 1 g in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20, verdampft nach Zusatz von 5 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1,19), trocknet vorsichtig und erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr auftreten. Darauf wird in der Wärme mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 aufgenommen, Wasser zugesetzt, filtrirt, das Filtrat mit 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 auf 10 bis 15 ccm eingedampft, verdünnt, mit Ammoniak gefällt und darauf wie oben weiter verfahren. — Die zur Ausführung des Verfahrens erforderlichen Reagenslösungen werden in folgender Weise bereitet. Zur Darstellung der *Molybdänlösung* löst man 5,1044 g bei 120° getrockneter Molybdänsäure in 200 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 in der Hitze. 1 ccm derselben entspricht 0,0001 g Phosphor. Die Kaliumdichromatlösung resultirt durch Auflösen von 1,7474 g des Salzes in einem Liter Wasser. 1 ccm derselben entspricht 0,0001 g Phosphor. Die Eisenchlorürlösung erhält man durch Auflösen von 2 g reinem Eisendraht in verdünnter Salzsäure und Einstellen der Lösung auf die vorige. Zur Bereitung der Zinnchlorürlösung löst man 20 g des Salzes in 35 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 und 60 ccm Wasser.

nann[1]) ist bei der von Wedding[2]) veröffentlichten technischen Methode der *Phosphorbestimmung* im deren Resultaten gelangt als es die von Wedding sind. Nach Letzterem würde sich jene Methode lenstoffarmen Stahl eignen und könnte man direct chleudern der mit concentrirter Molybdänlösung aus-petersauren Lösung von 1,2 g des Eisens das Volum hlages an dem graduirten Röhrchen ablesen. Bor-1,2 g Stahl, *Flusseisen*, *Schienenstahl* oder *Federdraht* lpetersäure (hergestellt aus 900 ccm Säure vom spec. und 100 ccm Wasser), dampft so weit wie möglich mit etwas Kaliumpermanganat, löst den ausfallenden mit wenig Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19, verjagt hufs der letzteren und dampft möglichst stark ein. en Lösung setzt Er 10 ccm einer 25 procentigen Auf-Ammoniumnitrat, sodann 25 ccm Molybdänlösung und proc. Ammoniumnitratlösung in das Schleudergefäfs n wird das Schleudern und das Ablesen in der von genau beschriebenen Weise ausgeführt. Die Gegen-*hlenstoff* im Eisen beeinträchtigt das Resultat dieser keinerlei Weise, wohl aber diejenige des *Siliciums*, n Menge 0,25 Proc. übersteigt, indem sich alsdann Kieselsäure ausscheidet; diese letztere mufs daher chieden werden. Derselbe beschreibt die von Ihm Schleudervorrichtung. Die Methode giebt rasch sehr Resultate bei der Analyse von Eisensorten.

Drown[3]) berichtete von dem Einflusse des *Siliciums* ltate der Bestimmung des *Phosphors* im Eisen. Er s bei der Bestimmung des *Phosphors* im *Eisen* durch etzteren in Salpetersäure u. s. w. überflüssig ist, die Trockene zu verdampfen u. s. w., bevor man mit ung fällt. Das im Eisen enthaltene Silicium bleibt s auf das Resultat. Wendet man Salpetersäure vom

---

r. angew. Chem. 1889, 638. — [2]) Chem. Centr. 1887, 260; in übergegangen. — [3]) Chem. News 60, 20.

spec. Gewicht 1,2 bis 1,4 an, so wird eine beträchtliche Menge der aus dem Silicium gebildeten Kieselsäure unlöslich und erschwert daher die Filtration, während bei Anwendung einer verdünnteren Säure fast die gesammte Kieselsäure in Lösung geht. Am besten eignet sich dazu Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,135. Aus der so erhaltenen salpetersauren Lösung fällt Molybdänlösung direct nicht allen Phosphor aus, wohl aber nach vollendeter Oxydation der Flüssigkeit durch Permanganat, bei welcher man die ausfallenden Peroxyde des Mangans durch etwas Wein-, Citronen-, Oxalsäure oder Zucker wieder in Lösung bringt. Aus einer derart bereiteten Flüssigkeit fällt Molybdänlösung die gesammte Phosphorsäure, aber keine Kieselsäure aus. Zur Bestimmung des Siliciums im Eisen werden 1,5 g des letzteren mit 60 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,135 gekocht bis zum Aufhören der Reaction, das Filtrat in der Siedehitze mit 15 ccm einer 0,5 proc. Permanganatlösung versetzt, bis zum Verschwinden der Rothfärbung gekocht, ihm einige Stückchen Weinsäure (0,1 bis 1 g) hinzugefügt, die nunmehr fast augenblicklich klar gewordene Lösung mit 10 ccm Ammoniaklösung von der Dichte 0,90 nahezu neutralisirt, auf 90° erkalten lassen und nunmehr mit 80 ccm einer Molybdänsäurelösung (bereitet durch Lösen von 100 g Molybdänsäure in 400 ccm Ammoniakflüssigkeit von der Dichte 0,96 und Zusatz von 1000 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2) ausgefällt.

E. Walter[1]) besprach eingehend die einzelnen Operationen bei der Bestimmung von *Phosphor*, *Schwefel* und *Silicium* im *Eisen*. Nach Ihm bedürfen die Methoden zur Bestimmung dieser Körper einer Revision.

G. Weifsmann[2]) fand die Methode von v. Reis[3]) zur Bestimmung des *Phosphors* im *Roheisen*, *Stahl* u. s. w. rasch ausführbar und genau. Er beschreibt dieselbe ausführlich unter Hinzufügung einiger Abänderungen.

M. A. v. Reis[4]) schlägt bei der Bestimmung von *Phosphor*

---

[1]) Chem. News 60, 117, 131. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1604. — [3]) JB. f. 1888, 2517; vgl. das folgende Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 20 (Ausz.).

in *Eisen* und *Stahl* vor, die über dem aus der Auflösung gefällten Molybdänniederschlage stehende Flüssigkeit abzuhebern, den Niederschlag auf einem Filter mit einer Auflösung von 50 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht im Liter etwas auszuwaschen, mit 15 ccm einer, 10 g Citronensäure und 100 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht 0,91 in einem Liter enthaltenden Flüssigkeit aufzunehmen, mit 2,5 proc. Ammoniaklösung nachzuwaschen und dann mit Magnesiamixtur zu fällen. Zur Bestimmung des Phosphors im *Roheisen* werden 0,5 bis 1 g des letzteren in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium behandelt und mit Molybdänlösung ausgefällt. Man setzt der siedenden Fällungsflüssigkeit, deren Volum etwa 150 ccm betragen soll, ebensoviel der siedenden Waschflüssigkeit von salpetersaurem Ammonium hinzu und läfst absitzen, worauf man, wie oben angegeben wurde, abhebert. Die Auflösung des nach Obigem gewaschenen Molybdänniederschlages in einer Mischung von 10 ccm 50 procentiger Citronensäure und 15 ccm Ammoniakflüssigkeit wird, falls sie durch Reduction von Molybdänsäure grün gefärbt sein sollte, mit einigen Tropfen Wasserstoffhyperoxyd versetzt. Darauf bringt man 10 bis 20 ccm Magnesiamixtur hinzu, rührt eine halbe Minute um, fügt 15 ccm Ammoniaklösung hinzu und rührt weiter eine halbe Minute um. Nach zehn Minuten wird abfiltrirt. Die Gegenwart von *Arsen* bleibt bei dieser Methode bedeutungslos.

W. Hempel[1]) giebt an, dafs man behufs der Bestimmung des *Phosphors* im *Phosphorzinn* nicht letzteres in Königswasser lösen dürfe, um sodann mit Schwefelwasserstoff das Zinn abzuscheiden, da mit dem Schwefelzinn stets erhebliche Mengen phosphorsauren Zinns niederfallen. Er empfiehlt daher, das Phosphorzinn mit Chlor aufzuschliefsen, das entstandene Zinnchlorid und das Phosphorpentachlorid in concentrirter Salpetersäure aufzufangen und nach einigem Verdünnen die Phosphorsäure mit Molybdänsäuremischung auszufällen.

E. J. Millard[2]) fügt zur Auffindung von *Hypophosphiten*

---

[1]) Ber. 1889, 2478. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 585.

der zu untersuchenden Lösung eine sauere Auflösung von molybdänsaurem Ammonium und einige Tropfen wässeriger schwefliger Säure hinzu. Sind unterphosphorigsaure Salze zugegen, so entsteht sofort eine blaue Fällung oder bei verdünnten Flüssigkeiten eine Blaufärbung, welche beim Schütteln oder schwachem Erwärmen zunimmt. Die anderen Säuren des Phosphors geben diese Reaction nicht. Alkaloïde und die meisten Salze (aufser *Chloraten*, *Sulfiden* und *Hyposulfiten*) verhindern ihr Eintreten nicht. Die Sulfide geben eine braunschwarze Färbung, die Sulfite reduciren die Molybdänsäure zu einem braunen Körper. Der blau färbende Körper enthält wahrscheinlich die Verbindung Mo_3O_8.

O. Reitmair[1]) berichtete eingehend über die sogenannte „Citratmethode" bei der *Phosphorsäurebestimmung*. Zunächst aber gab Er kurze Auszüge aus den Untersuchungen Anderer über denselben Gegenstand. Während die *Salze* der *Orthophosphorsäure* von der Formel $R''HPO_4$ oder die daraus entstehenden Ammoniumdoppelsalze $R''NH_4PO_4$ in Ammoniak unlöslich, aber in einer ammoniakalischen Ammoniumcitratlösung löslich sind, ist in letzterer das *phosphorsaure Magnesium-Ammonium* fast unlöslich. Wenn man ein Trimetallphosphat, $R''_3(PO_4)_2$, mit Ammoniumcitratlösung behandelt, so geht jenes zunächst in das Metallammoniumphosphat, $R''NH_4PO_4$, über, welches sich leicht auflöst, sofern es sich nicht um phosphorsaures Magnesium-Ammonium handelt, indem sich ein Doppelsalz $R''NH_4PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7$, von Metallammoniumphosphat und Ammoniumcitrat bildet. — Bei Zusatz von Magnesiamixtur zu einer ammoniakalischen Lösung von Phosphorsäure und Citronensäure, bei Abwesenheit fremder Metalle, erfolgen die folgenden Umsetzungen gleichzeitig: 1) $MgCl_2 + (NH_4)H_2PO_4 = Mg(NH_4)PO_4 + 2HCl$; 2) $MgCl_2 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 = Mg(NH_4)C_6H_5O_7 + 2NH_4Cl$; 3) es entsteht in geringer Menge eines der Doppelsalze, $Mg(NH_4)PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7$ oder $Mg(NH_4)PO_4 . Mg(NH_4)C_6H_5O_7$, welche aber durch überschüssiges Magnesiumhydrat wieder zersetzt werden können. Wenn der Ueberschufs an Magnesia sehr gering ist

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 702.

und die Umsetzung nach der zweiten Gleichung rascher erfolgt als diejenige nach der ersten, so erfolgt die Ausfällung der Phosphorsäure in sehr unvollständiger Weise. Ist dagegen die Magnesia in bedeutendem Ueberschusse vorhanden, so ergiebt sich eine möglichst vollständige Fällung, indem aber immer etwas von dem Doppelsalze $Mg(NH_4)PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7$ in Lösung verbleibt, dessen Menge der Löslichkeit des phosphorsauren Magnesium-Ammoniums in citronensaurem Ammonium bei Gegenwart eines Ueberschusses an Magnesia und Ammoniak entspricht. — Sofern andere Basen (*Eisenoxyd*, *Thonerde*, *Manganoxydul*, *Eisenoxydul*, *Calciumoxyd*) zugegen sind, so erfolgen außer den obigen noch weitere Umsetzungen, welche durch die nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden, welche für den Fall von Eisenoxyd und Thonerde entsprechend umzuändern sind: 4) $R''(NH_4)PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7 + Mg(NH_4)C_6H_5O_7 = Mg(NH_4)PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7 + R''(NH_4)C_6H_5O_7$; 5) $Mg(NH_4)PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7 + MgCl_2 = Mg(NH_4)PO_4 + Mg(NH_4)C_6H_5O_7 + 2NH_4Cl$. Bei ungenügendem Zusatze von Magnesiamischung wird auch hier das Doppelsalz von citronensaurem Ammonium und phosphorsaurem Magnesium-Ammonium nicht vollständig zersetzt. Ferner wird stets eine geringe Menge des Doppelsalzes $R''(NH_4)PO_4 . (NH_4)_3C_6H_5O_7$ durch überschüssiges Magnesiumhydrat zerlegt und Metallammoniumphosphat mit niedergerissen. Wenn bei Gegenwart jener Basen von vornherein nur so viel Citronensäure vorhanden war, dafs sich nur eben das Doppelsalz bilden konnte, so kann bei Zusatz von Magnesiamixtur die Gleichung 2) sich nicht mehr vollziehen und somit auch nicht die Gleichungen 4) und 5). Es erfolgt alsdann eine sehr langsame und unvollständige Ausscheidung von phosphorsaurem Magnesium-Ammonium. Sollte aufser den Phosphaten die ursprüngliche Substanz auch Calciumoxyd, Mangan- und Eisenoxydul, Eisenoxyd, Thonerde in freiem Zustande enthalten, so verbrauchen diese eine weitere Menge Ammoniumcitrat zur directen Bildung des Doppelsalzes $R''(NH_4)C_6H_5O_7$ und es könnte alsdann vielleicht mit dem phosphorsauren Magnesium-Ammonium ein Doppelsalz $R''(NH_4)PO_4$ niederfallen. Nach dieser Fällung enthält die Flüssigkeit nur

die Doppelsalze von der Formel $R^{II}(NH_4)C_6H_5O_7$, wobei R^{II} die Metalle Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen (Fe^{II}) und Aluminium (Al^{II}) bedeutet. — Die Gegenwart anderweitiger Säuren (*Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Salpetersäure*) würde einen erhöhten Zusatz von Magnesiamischung erfordern. — Die Anwesenheit von *Kieselsäure* wirkt bei der Fällung des phosphorsauren Magnesium-Ammoniums in Gegenwart von citronensaurem Ammonium ebenso störend wie bei Fehlen des letzteren. — Derselbe zieht Seinen Auseinandersetzungen gemäfs die folgenden Schlüsse. Selbst bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Magnesiamixtur bleibt etwas phosphorsaures Magnesium-Ammonium in Verbindung mit Ammoniumcitrat gelöst. Man kann die Menge des angewandten citronensauren Ammoniums beliebig erhöhen, wenn man später nur entsprechend mehr Magnesiamischung zusetzt.

J. Stoklasa[1]) fand nach der Prüfungsmethode von v. Lorenz[2]) in *frischen Knochen* nur sehr wenig *Fluor*, während alle *fossilen Knochen*, und namentlich diejenigen aus der tertiären Formation, sowie aus älteren Alluvien, bedeutendere Mengen von Fluor neben Eisen enthalten. Es besteht thatsächlich eine Beziehung zwischen den beiden Elementen, ähnlich wie bei *mineralischen Phosphaten*. Wahrscheinlich wird das Fluor aus fluoralkalihaltigen Wässern ebenso wie das Eisen aus eisenhaltigen in den Knochen abgelagert. Dafür sprechen Analysen alter *Erdknochen* und solcher von *Heidengräbern*. In der Trockensubstanz der Knochen von *Elephas primigenius* zweier Fundorte wurden 3,54 und 4,36 Proc. Eisenoxyd, sowie 2,08 und 2,98 Proc. Fluor nachgewiesen, in *Urnenknochen* von Bukačov 2,16 Proc. Eisenoxyd und 1,06 Proc. Fluor gefunden. Knochen aus dem älteren Alluvium der Insel „Festigas“, welche zur Fabrikation hochgradiger Dünger (Superphosphate) verwendet werden, enthalten in der Trockensubstanz 2,42 Proc. Eisenoxyd, 1,58 Proc. Fluor und 80,04 Proc. Tricalciumphosphat. — Derselbe hat dies Phosphat und andere Rohstoffe auf *Superphosphate* verarbeitet, wobei nur für

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 57 (Ausz.); Bioderm. Centr. 18, 444. — [2]) JB. f. 1888, 2535.

ehl weniger als die der Gleichung: $2 Ca_3(PO_4)_2$ $_4 + H_2O = 5 CaSO_4 + 2 H_3PO_4 + CaH_4(PO_4)_2 . H_2O$ nde Menge Schwefelsäure angewandt wurde, für die ubstanzen aber die nach jener Gleichung berechnete Säure. Die Producte enthielten:

	Lösliche Phosphorsäure (P_2O_5)	Gesammte Phosphorsäure (P_2O_5)
hat aus frischen, reinen Schenkel-	12,4	13,5 Proc.
hat aus entleimtem Knochenmehl . .	19,5	20,1 „
„ Spodiumabfall	18,3	18,6 „
„ gebrannten Knochen	19,4	19,9 „
„ Knochen von älteren Alluvien	17,5	18,5 „

orenz' (a. a. O.) Methode des Nachweises von *Phos*- mineralischen Ursprungs neben derjenigen thierischen im *Kunstdünger* nicht zuverlässig ist, geht daraus her- zahlreiche mineralische Phosphate kaum Spuren von halten, während z. B. das Phosphat von Podolien Fluor führt. In manchen mineralischen Phosphaten ıor durch *Chlor* vertreten, wie z. B. im Phosphate von in demjenigen der Kreideformation von Monse, in dem hate, dem Curaçaophosphate und dem *Apatit* von i Christiania u. s. w.

eis [1]) bestätigte die Angabe von Isbert und Stutzer [2]), bei der Bestimmung von *Phosphorsäure* nach der nethode die *Kieselsäure* nicht zu entfernen braucht, den Niederschlag einfach mit Wasser auswäscht und salpetersaurer Ammonium- oder mit Ammoniummolyb- Es müssen dichte oder doppelte Filter zur Anwen- nen.

lwards [3]) gab eine einfache Methode zur Bestimmung asser *unlöslichen Phosphate* in *Superphosphaten* u. s. w. es *Düngers* werden wie sonst mit Wasser ausgelaugt, g wird auf Phosphate geprüft, der Rückstand in ver-

. Centr. 1889b, 57 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2407. — [3]) Chem. 59.

dünnter Salzsäure und Salpetersäure gelöst, das Filtrat mit 20 ccm einer Lösung von phosphorsaurem Calcium in verdünnter Salpetersäure (etwa 5 g Tricalciumphosphat im Liter enthaltend) versetzt und auf 250 ccm verdünnt. Nun nimmt man 50 ccm der Flüssigkeit, welche 1 g des zugesetzten Tricalciumphosphates enthält, macht mit Ammoniak alkalisch, säuert mit Essigsäure an und titrirt mit Uranlösung. Von dem Verbrauche der letzteren wird das dem zugesetzten phosphorsauren Calcium entsprechende Volum abgezogen, ehe man ausrechnet. Die Methode soll bei Anwesenheit von viel Gyps nützlich sein. Sie ist sehr schnell ausführbar. Für etwa vorhandenes Eisen- oder Aluminiumoxyd mufs eine Correctur angebracht werden.

H. Lasne[1]) besprach die Zusammensetzung der natürlichen *Phosphate.* Alle natürlichen Phosphate enthalten *Fluor* als *Fluorcalcium* in Verbindung mit *phosphorsaurem Calcium.* Dafs hier thatsächlich eine wahre Verbindung und nicht ein blofses Gemenge der beiden Calciumsalze vorliegt, beweist der Umstand, dafs man das Phosphat nicht durch schwache Säuren ausziehen kann, ohne zugleich das Fluorcalcium in Lösung zu bringen, welches letztere für sich von jenen Säuren nicht gelöst werden könnte. Es geht ferner auch eine äquivalente Menge von *Kieselsäure* in Lösung. Wird die saure Lösung verdampft, so entweicht das Fluor zum Theile mit der Salzsäure und mit dem aufgelösten Silicium. Durch zweimaliges Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockene wird alles Fluor entfernt. Sofern man in der wieder aufgelösten Masse auch die *Thonerde* bestimmen will, mufs jenes Eindampfen in Platingefäfsen und nicht in Porcellanschalen geschehen. — Derselbe besprach sodann die einzelnen in natürlichen *Phosphaten* zu bestimmenden Substanzen und gab die Fehlerquellen an, welche bei deren Bestimmung in Betracht kommen, sowie die von Ihm schliefslich angenommenen Methoden. Bei der gemeinschaftlichen Bestimmung des *Hydratwassers*, der *organischen Substanzen* und der *Kohlensäure* durch Erhitzen zur hellen Rothgluth findet meistens ein Decrepitiren statt, weshalb

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 313.

geschlossenem Platintiegel arbeiten soll. Die in ziemlich Menge in den Phosphaten sedimentären Ursprunges ent- organische Substanz ist fast immer etwas stickstoffhaltig, braun, löslich in Alkalien, deren Carbonaten und in ak; beim Neutralisiren dieser Lösung fällt sie zum Theile wieder aus. Bei der directen Bestimmung der iure durch Erhitzen der Substanz, in einem zuvor und zu wägenden Apparate, mit Salpetersäure darf nicht zu hitzt werden, da sonst Stickoxyde auftreten, welche von gelegten Schwefelsäure nicht vollständig zurückgehalten Besser ist es, die Kohlensäure in gewogenen Röhren en zu lassen. Bei der Bestimmung des *unlöslichen Rück-* durch Ausziehen des Phosphates, Verdampfen zur e u. s. w. geht das Fluor und ein Theil der Kieselsäure (siehe oben), und zwar entweicht *Fluorsilicium*, (SiF_4), h die Analyse des Destillats bei einem Versuche erkannt Man mufs daher dem direct gefundenen unlöslichen nde eine der im Minerale vorhandenen Menge Fluor ent- de Quantität Kieselsäure hinzuaddiren. Sollte bei der eines sehr kieselsäurearmen Phosphates etwa einmal der ne Rückstand frei von Kieselsäure befunden werden, was en seither nie begegnet ist, so müfste man beim Aus- einer neuen Probe des Minerals eine gewogene Menge ieselsäure zusetzen, wie sonst verfahren, aber schliefslich vom schon für den Kieselsäureverlust corrigirten Ge- es unlöslichen Rückstandes abziehen. Letzterer ergiebt immer als weifs, frei von Calcium und Eisen, während lsäure, Thonerde und Alkalien enthält. Er kann in der- Weise wie andere Silicate untersucht werden. In die e Lösung geht nur wenig von den *Alkalien* über, deren enge im unlöslichen Rückstande verbleibt. Zur Bestim- es *Fluorcalciums* dient die von Demselben früher [1] an- Methode. Es ist bei derselben aber zu bedenken, dafs liche Schwefelsäure* häufig *Fluor* enthält, welche aus der

---

[1] f. 1888, 2529.

Gangart der angewandten *Pyrite* herstammt. Diese Säure wird daher vor der Anwendung längere Zeit über mit Salzsäure ausgezogenem Sande gekocht, wobei alles Fluor entweicht. Bisweilen vertritt in den natürlichen Phosphaten *Chlorcalcium* die Stelle des Fluorcalciums. Zur Bestimmung des *Chlor*gehaltes wird die Substanz mit kalter, verdünnter Salpetersäure ausgezogen und in der Lösung in gewohnter Weise das Chlor bestimmt. Zur Bestimmung der übrigen Stoffe in den Phosphaten dient das Filtrat vom unlöslichen Rückstande, welches man auf ein bestimmtes Volum bringt, um Theile davon zur Ausführung der einzelnen Bestimmungen anzuwenden. Um die *Phosphorsäure* zu bestimmen, wird bei nicht sehr armen Phosphaten ein 0,5 g Substanz entsprechendes Volum der Lösung angewendet. Dasselbe wird in bekannter Weise mit 30 ccm einer Auflösung von 330 g Citronensäure und 75 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 22° B.) im Liter und mit 20 ccm ammoniakalischer Chlormagnesiumlösung (aus 50 g kohlensaurem Magnesium pro Liter bereitet) versetzt, sodann wie üblich weiter verarbeitet. Bei dem Ausfällen des phosphorsauren Magnesium-Ammoniums finden keine Verluste statt, sofern ein genügender Ueberschufs an Chlormagnesium zugegen ist. Calciumoxyd und Eisenoxyd bleiben vollständig gelöst, sofern ihre Menge nicht allzu grofs ist. Die Gegenwart von *Fluorcalcium* erhöht anscheinend etwas das Resultat. *Kieselsäure* und *Calciumoxyd*, wenn sie gleichzeitig zugegen sind, thun dies in sehr merklichem Grade. Es ist nicht zulässig, das einmal gefällte phosphorsaure Magnesium-Ammonium in Säure zu lösen und einfach durch Ammoniak wieder auszufällen, da in dieser Weise zu niedrige Resultate erhalten werden, sondern man mufs aufser dem Ammoniak auch neuerdings Chlormagnesium hinzufügen. Die Kieselsäure ist aus den zu fällenden Flüssigkeiten stets völlig zu entfernen, und zwar durch Verdampfen der sauren Lösungen zur Trockene u. s. w. Die Anwendung von Molybdänsäurelösungen vor der Fällung mit Chlormagnesium ist nur bei Vorhandensein von sehr wenig Phosphorsäure nöthig. Diese Methode ergiebt zu niedrige Resultate. Ueber die Bestimmung der *Schwefelsäure* ist nichts Neues zu sagen. Für die-

jenige des *Calciumoxyds* eignet sich nicht die Fällung als Oxalat aus essigsaurer Lösung in der Kälte, bei welcher Methode nicht alles Calcium niederfällt und aufserdem der Niederschlag stets Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthält. Lasne hat schliefslich folgende Methode angenommen. Man versetzt die saure Flüssigkeit mit überschüssigem oxalsaurem Ammonium, neutralisirt genau mit Ammoniak und kocht. Der ausfallende Niederschlag von oxalsaurem Calcium läfst sich ziemlich leicht abfiltriren; er enthält fast alles Calcium neben etwas Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde, aber keine Magnesia. Derselbe wird stark calcinirt und gewogen, sodann in Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung fällt man mit überschüssigem Ammoniak die vorhandene geringe Menge der Phosphate aus, welche gewogen und von jenem Gewichte abgezogen wird. Die Differenz stellt reines Calciumoxyd, und zwar die Hauptmenge des im Muster vorhandenen vor. Das Filtrat vom Niederschlage des oxalsauren Calciums wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und zum Sieden erhitzt, wobei sich noch ein Niederschlag bildet, welcher die Reste der Phosphate von Eisen und Thonerde, sowie manchmal etwas Kalk enthält. Der Niederschlag selbst wird geglüht und gewogen, sodann mit dem vorigen Ammoniakniederschlag von Phosphaten vereinigt, das Gemisch in heifser concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure verdampft, bis alles Chlor entwichen ist, der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Molybdänlösung gefällt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, um Eisenoxyd und Thonerde zu fällen, und aus dem Filtrat das Calcium mit oxalsaurem Ammonium niedergeschlagen. Diese letztere Fällung wird stark geglüht, gewogen und ihr Gewicht der Hauptmenge des Calciumoxyds hinzuaddirt, worauf man die Gesammtmenge des Calciumoxyds kennt. Die gesammte *Magnesia* ist im Filtrat vom zweiten Calciumoxalatniederschlage enthalten. Da dieses Filtrat schon viel Phosphorsäure enthält, so genügt es, ihm ein Drittel Volum Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen und nach dem Umrühren stehen zu lassen, um alle Magnesia im Niederschlage zu erhalten. Das aus dem Filtrat von obigem Molybdänniederschlage mit Ammo-

niak gefällte Gemisch von Eisenoxyd und Thonerde, welches etwas Molybdänsäure enthält, wird in Salzsäure gelöst, das Molybdän mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Filtrat aufgekocht und mit etwas Salpetersäure behandelt, sodann mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde gewogen, wieder gelöst und das *Eisenoxyd* volumetrisch direct, die *Thonerde* aus der Differenz bestimmt. Häufig enthalten die natürlichen Phosphate *Eisenoxydul* in Form von Salzen. Es wird alsdann eine Probe des Minerals unter Luftabschlufs mit Säure ausgezogen und in der Lösung das Eisenoxydul volumetrisch bestimmt. Um die *Alkalien* in natürlichen Phosphaten zu bestimmen, verdampft Derselbe einen Theil der salzsauren Lösung des Minerals mit Schwefelsäure zur Trockene, um die Salzsäure völlig zu verjagen, calcinirt leicht, nimmt mit Wasser auf, wäscht mit möglichst wenig Wasser ab, fällt das Filtrat mit etwas überschüssigem Barytwasser aus, filtrirt, fällt in der Hitze mit Kohlensäure den Ueberschufs an Baryumhydrat, verdampft das Filtrat zur Trockene, löst in wenig Wasser, filtrirt nochmals, verdampft mit Salzsäure und wägt den Rückstand, d. h. die Chloralkalimetalle. Sodann wird durch die Bestimmung des Chlors in der Masse der Gehalt an *Kalium* und *Natrium* in bekannter Weise ermittelt. Die Menge der Alkalien ist eine äufserst geringe in den meisten natürlichen Phosphaten. Letztere enthalten bisweilen etwas *Mangan*, welches in dem Filtrate vom oxalsauren Calcium verbleibt und aus jenem durch Schwefelammonium gefällt wird, bevor man die Magnesia niederschlägt. *Jod* fand Derselbe nur in den *Phosphaten von Quercy* in namhafter Menge, wahrscheinlich in Form von *Jodsäure*. Bei allen Analysen von Phosphaten, welche Lasne seither ausführte, hat Er gefunden, dafs das Chlor, das Fluor, die Phosphor-, Schwefel- und Kohlensäure *einzig und allein*, sowie *vollständig* das Calciumoxyd, die Magnesia und das Eisenoxydul sättigen. Die Menge des Fluors in den natürlichen Phosphaten kann das Verhältnifs von 1 Aeq. Fluor zu 3 Aeq. Phosphorsäure erreichen, so z. B. im *Apatit* aus dem Phosphatlager der Base der Liasschicht von Indre, in den *Phosphaten* von Orville u. s. w. In solchen Materien

nimmt Derselbe die Existenz eines *Fluorphosphates* des *Calciums*, $2\,CaFl_2 . 3\,Ca_3(PO_4)_2$, an. Bisweilen enthalten natürliche Phosphate auch mehr Fluor als nach obiger Formel dem Gehalte an Phosphorsäure entsprechen würde. Es ist alsdann Flufsspath vorhanden, welcher der Gangart angehört und das Mineral grün färbt. Das *Fluor* spielt eine wichtige Rolle in der Constitution der natürlichen Phosphate, sowie wahrscheinlich auch in der Vegetation und in den Erscheinungen des Lebens.

J. Hughes[1]) schrieb über die Analyse *concentrirter Superphosphate*, enthaltend 37 bis 41 Proc. in Wasser lösliche und gewöhnlich 4 bis 5 Proc. an Eisenoxyd oder Thonerde gebundene *Phosphorsäure*, letztere in Form gefällter Phosphate. Diese letzteren Phosphate sind nicht in Wasser, aber in einer concentrirten Lösung des Superphosphats löslich. Man sollte daher beim Ausziehen der wirklich lediglich in Wasser löslichen Phosphorsäure bei der Analyse jedweden Superphosphats, welches viel Eisenoxyd und Thonerde enthält, dafür sorgen, dafs bei der ersten Extraction hinreichend Wasser (etwa 90 ccm auf 1,5 g Superphospat) vorhanden sei, da anderenfalls 1 bis 2 Proc. *wasserlösliche Phosphorsäure* zu viel gefunden werden können.

G. Arth[2]) machte Bemerkungen über die Bestimmung der *Phosphorsäure* in *Thomasschlacken*. Als Er den salzsauren Auszug einer Thomasschlacke nach der Abscheidung der Kieselsäure durch Verdampfen, Lösen in Wasser und Filtriren nunmehr wiederholt mit überschüssiger Salpetersäure zur Vertreibung des Chlors verdampfte, bildete sich nach fast völlig vollendeter Austreibung der Salzsäure in der concentrirten Flüssigkeit ein gelber, in verdünnter oder concentrirter Salpetersäure in der Kälte und in der Hitze unlöslicher Niederschlag. Dieser hat nach dem Trocknen bei 100 bis 105° die folgende Zusammensetzung: $Fe_2(PO_4)_2 . 4\,H_2O$ des vierfach hydratirten *phosphorsauren Eisenoxyds*. Dieses Salz löst sich in concentrirter Salzsäure, namentlich in der Hitze. An kalte Alkalilaugen giebt es Phosphorsäure ab. Es bildet sich auch beim Verdampfen der gemischten Lösungen

---

[1]) Chem. News 60, 91. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 2, 324.

von phosphorsaurem Natrium (Dinatriumphosphat, 1 Mol.) und Eisenchlorid (4 Mol.) mit viel überschüssiger Salpetersäure. Statt dieses Salzes bildet sich bei dieser Operation bisweilen ein gleich zusammengesetztes, aber röthlichweifses Eisenphosphat. Das letztere ist in Salpetersäure gleichfalls unlöslich. Die genauen Bedingungen seiner Bildung hat Arth noch nicht festzustellen vermocht.

H. Fresenius[1]) berichtete über den Gehalt der *Futterknochenmehle* an *Arsen* und die Bestimmung desselben. Die Futterknochenmehle bestehen aus *phosphorsaurem Calcium*, welches man durch Ausziehen von Knochenasche oder von Fett und Leim befreiten Knochen mit Salzsäure und Abstumpfen mit Kalkmilch erhält. Wenn die verwendete Salzsäure, wie dies bei der gewöhnlichen Handelswaare jetzt meistens der Fall ist, Arsen enthält, so fällt mit dem Phosphate *arsensaures* resp. *arsenigsaures Calcium* nieder. Zur Bestimmung des Arsens soll man die Producte mit Salzsäure und überschüssigem Eisenchlorür erhitzen, sowie im Destillate das Arsen als Trisulfid bestimmen. Die Ausführung des Verfahrens ist analog der von R. Fresenius und E. Hintz[2]) für die Bestimmung von wenig Arsen in Geweben, Gespinnsten und Tapeten empfohlenen. Es wird zweckmäfsig der von Diesen angegebene Apparat verwendet und folgendermafsen verfahren. 10 g Substanz werden in der Retorte mit 100 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 übergossen. Nach fast vollständigem Auflösen des Phosphats setzt man 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Eisenchlorür hinzu und destillirt bis auf einen geringen Rückstand ab. Es gelingt so, alles Arsen in einer einzigen Destillation überzutreiben. Das aus dem Destillate erhaltene Arsentrisulfid wird, nach dem Wägen, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium gelöst, wobei etwaige organische Verunreinigungen zurückbleiben. In den von Ihm untersuchten 25 Proben Futterknochenmehl fand Derselbe stets Arsen, und zwar von 0,028 bis 0,17 Proc.

F. A. Flückiger[3]) räth, bei der Methode von Bettendorff[4])

1) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 64. — 2) JB. f. 1888, 2539. — 3) Arch. Pharm. [3] 27, 1; Chem. Centr. 1889b, 377 (Ausz.). — 4) JB. f. 1869, 869.

zum Nachweise von *Arsen* die erforderliche Lösung von *Zinnchlorür* in der Weise herzustellen, dafs man Zinnchlorür des Handels mit wenig Salzsäure anreibt und bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas hineinleitet. Die Lösung soll die Dichte 1,45 besitzen. Mit jener Reaction läfst sich noch $^{1}/_{100}$ mg arseniger Säure auffinden, während man mit Hülfe von Silbernitrat und von Quecksilberchlorid noch $^{1}/_{1000}$ mg auffinden kann. Die *Salze* des *Kaliums* und *Natriums*, *Magnesiumsulfat*, *Zinksulfat*, *Zinkoxyd*, *Brechweinstein*, *Wismuthnitrat*, *Alaun*, *Eisenchlorid*, *Glycerin*, *Essigsäure*, *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Salzsäure*, *Phosphorsäure* und *Schwefelsäure* lassen sich mit jener Reaction auf Arsen prüfen. *Eisenpulver* und *Schwefelantimon* können dagegen nach derselben nicht untersucht werden. Derselbe giebt ferner an, wie dieses Sulfür auf *Arsen* zu prüfen ist. Man oxydirt dasselbe (2 g) durch wiederholtes Kochen mit Wasser und etwas Salpetersäure, fällt die Lösung mit Silbernitrat völlig aus und setzt zum Filtrat Ammoniak bis zur neutralen Reaction. Bei Gegenwart von $^{1}/_{4}$ Proc. arseniger Säure im Schwefelantimon entsteht sodann noch ein Niederschlag von Silberarsenit.

E. Ritsert [1]) hat die Methode von Gutzeit [2]) zum Nachweis von *Arsen* in der Weise modificirt, dafs Er statt des sauren Silbernitratpapiers ammoniakalisches anwendet. Während man mit jenem $^{1}/_{1000}$ mg Arsen auffindet, kann man mit diesem noch $^{1}/_{20000}$ mg nachweisen. Das ammoniakalische Silbernitratpapier wird weder durch Wasser, noch durch Wasserstoff verändert. Dagegen wirken auf beide Papierarten ein: Schwefel-, Phosphor- und Antimonwasserstoff, von welchen sich nur die beiden ersten leicht entfernen lassen.

J. Klein [3]) bedient sich zum gerichtlich-chemischen Nachweise von *Arsen* einer Abänderung des Marsh'schen Apparates, welche erlaubt, auch die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat vorzuführen. Das übliche, mit Verengerungen zur Ablagerung des Spiegels versehene Glasrohr endigt zu diesem

---

[1]) Chem Centr. 1889b, 193 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2538. — [3]) Arch. Pharm. [3] 27, 913.

Zwecke nicht in eine Spitze, sondern ist durch einen Schlauch mit einem in eine Spitze endigenden Absorptionsrohre verbunden. Letzteres enthält abwechselnde Schichten von Glaswolle und pulverförmigem Silbernitrat. Wenn durch dieses Rohr aus Zink und Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff streicht, ohne dafs das Glührohr erhitzt wird, so färbt sich das Silbernitrat, bei Vorliegen von Arsen, gelb. Sobald diese Färbung eingetreten ist, erhitzt man das Glührohr wie bei der Methode von Marsh. Etwa gleichzeitig auftretender Antimonwasserstoff wird durch ein vor das Glührohr eingeschaltetes Natronkalkrohr zurückgehalten. Die Reaction des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat ist viel empfindlicher, als diejenige nach Marsh. Man kann daher mit Hülfe der ersteren bereits nach wenigen Minuten erfahren, ob die angewandten Reagentien verhältnifsmäfsig arsenfrei sind, während man dies bei dem Verfahren von Marsh erst nach etwa einer Stunde weifs. — Derselbe machte Angaben über den Nachweis von *Antimon*. Wenn man ein Gemenge von Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelzinn mit Soda und salpetersaurem Natrium schmilzt und die Schmelze auslaugt, so ist es wichtig, wie dies auch R. Fresenius[1]) hervorhob, zum Ausziehen schwachen Weingeist zu verwenden, da reines Wasser antimonsaures Natrium auflösen würde. Behufs der Auffindung von Antimon wird der gewaschene, unlösliche Theil der Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Entweichen von Dämpfen der letzteren abgedampft, nach dem Erkalten die Masse in Wasser gegossen und die klar abgesetzte Flüssigkeit mit Diphenylamin auf Stickstoffsäuren geprüft. Wenn keine Blaufärbung durch die Gegenwart der letzteren eintritt, so bringt man den Niederschlag mit etwas Weinsäure in Lösung, setzt ein wenig Jodkalium und danach Stärkelösung hinzu. Wenn eine Blaufärbung erfolgt, so ist Antimon zugegen.

E. Polenske[2]) empfiehlt zur raschen Bestimmung des *Arsens* die Wägung des mit Hülfe des Marsh'schen Apparates

---

[1]) Fresenius, Qualitative Analyse, 15. Aufl., S. 218. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 318 (Ausz.); Chem. Centr. 1889b, 58 (Ausz.).

Arsenspiegels. Aus vielfachen Versuchen erhellt, dafs n Arsenverbindungen vollständig in Arsenwasserstoff sind, und dafs aus diesem das Arsen im geglühten uantitativ abgeschieden werden kann, sofern man die Bedingungen beobachtet. Die cylindrische, etwa sende und viermal so hohe als weite Entwickelungs- mit 80 bis 100 g arsenfreiem Zink zu versehen. Die gelöst enthaltende Flüssigkeit mufs etwa 20 Volum- ncentrirte, arsenfreie Schwefelsäure enthalten und nicht mehr als 4 bis 5 mg arseniger Säure. Die- nur tropfenweise, etwa 0,5 bis 1 ccm in der Minute, k fallen gelassen. Die Flüssigkeit soll keine die leb- ckelung des Wasserstoffs hemmenden Stoffe enthalten. lung des letzteren mufs thunlichst gleichmäfsig und haft sein, dafs man in der Blei- und Silbernitrat- che das Gas zu durchstreichen hat, dessen Blasen zählen kann. Bei der Einwirkung von stark (salz-) schwefelsauren Flüssigkeiten auf Zink wird die Ab- twa vorhandenen Arsens in der Entwickelungsflasche Wenn hingegen die saure Flüssigkeit organische oder durch Zink reducirbare Metalle enthält, so wird elung des Wasserstoffs beeinträchtigt und in Folge Arsen nicht vollständig in Arsenwasserstoff überge- ntweichende, mit Arsenwasserstoff beladene Wasserstoff nächst eine 5 procentige Lösung von Bleinitrat, welche ndenen Schwefelwasserstoff zurückhalten soll, sodann nige Röhre, welche zur Hälfte mit etwa 20 g Chlor- zum Reste mit etwa 20 g gekörntem Aetzkali gefüllt Wasser zurückzuhalten und etwa auftretenden Anti- off zu zersetzen. Sodann tritt das Gas in das zum timmte Rohr aus schwer schmelzbarem Glase ein, eres Ende einige Centimeter tief in eine etwa ein- Lösung von Silbernitrat eintaucht. Dieses Glasrohr, ht zu dünnwandig sein soll, trägt mehrere Erweite- 10 bis 12 mm Durchmesser, während die verengerten elben nur 1,5 bis 2 mm Durchmesser haben sollen.

Nachdem die Gasentwickelung etwa 15 Minuten angedauert hat, beginnt man die erweiterten Stellen jener Glasröhre zu erhitzen. Ist nach einhalbstündigem Glühen kein Anflug entstanden, so fehlt das in Säuren lösliche Arsen in der untersuchten Substanz. Wird die Silbernitratlösung reducirt, so beweist dies, dafs die untersuchte Flüssigkeit zu viel Arsen enthielt. Wenn dagegen die Silbernitratlösung nicht verändert und alles Arsen im Rohre abgeschieden wird, so ist die Operation gut gelungen. Dieselbe ist nach $3^1/_2$ bis 4 Stunden beendigt. Sodann treibt man das sämmtliche Arsen in die längere, verengte Stelle der umgekehrten Glasröhre zurück, trennt jene ab, wägt das Röhrchen sammt dem Arsen, löst darauf letzteres in etwa 1 ccm warmer concentrirter Salpetersäure und wägt das leere, getrocknete Röhrchen zurück. Aus der Differenz der Gewichte ergiebt sich die Menge des vorhanden gewesenen Arsens. In der salpetersauren Auflösung des Arsens kann letzteres noch in bekannter Weise nachgewiesen werden. — Dieses Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Arsens in *Nahrungsmitteln* und Gebrauchsgegenständen (*Backwerk*, *Geweben*, *Tapeten* u. s. w.) in der nachstehenden Weise, wobei nicht mehr als 10 Proc. des vorhandenen Arsens unberücksichtigt bleiben. Man übergiefst jene Substanzen (10 g) mit concentrirter Schwefelsäure (30 ccm) und rauchender Salpetersäure (3 ccm), erhitzt unter Umrühren, bis starke Nebel von Schwefelsäure auftreten, setzt 100 ccm Wasser unter stetigem Rühren hinzu und kocht eine halbe Stunde lang. Sodann wird filtrirt, völlig ausgewaschen, das Filtrat auf etwa 100 ccm eingedampft, später in einem Kolben bis zum Eintreten einer constanten Gelbfärbung gekocht, darauf die noch vorhandene Salpetersäure verjagt und nunmehr der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure auf das Gewicht von 36 g gebracht, um endlich die auf 100 ccm verdünnte Lösung der obigen Behandlung mit Zink zu unterwerfen.

M. A. v. Reis[1]) zeigte, dafs beim Thomasverfahren[2]) das

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 461 (Ausz.); Chem. Centr. 1889b, 879 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1879, 1093 f.

Arsen fast vollständig aus dem *Roheisen* in das *Flufseisen* übergeht. Nur wenig Arsen wird verflüchtigt. Die *Schlacke* ist arsenfrei. Das Flufseisen enthält häufig mehr Arsen als Phosphor. Die Gegenwart des ersteren könnte auf die Eigenschaften des Eisens einen ähnlichen Einflufs ausüben wie die Gegenwart des Phosphors. Es ist daher nöthig, das *Arsen* im Eisen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke löst man 10 g (oder selbst 25 bis 50 g) Eisen in 100 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf, wobei Arsen und Kupfer ungelöst bleiben. Nach der Hauptreaction wird zehn Minuten gekocht, der Rückstand mit heifsem Wasser etwas gewaschen und sammt dem Filter ins Lösegefäfs zurückgebracht. Wenn es sich um die Analyse von *Flufseisen* handelt, so setzt man 20 ccm zweiprocentiger Permanganatlösung nebst 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und läfst in der Wärme stehen. Bei *Roheisen*-Analysen wendet man hingegen 20 ccm Wasser, 3 bis 4 g Kaliumchlorat und 20 ccm concentrirte Salzsäure an. Nach dem Entweichen des sämmtlichen Chlors setzt man 25 ccm warmen Wassers hinzu, filtrirt, wäscht mit heifser, verdünnter Salzsäure aus, giebt festes Natriumhypophosphit [1]) zum Filtrate und kocht einige Zeit, um alles Eisenoxyd zu reduciren. Sodann kühlt man auf etwa 30° ab, fügt 10 bis 20 ccm einer Auflösung von sulfocarbaminsaurem Ammonium hinzu, wobei Arsen und Kupfer ausgefällt werden, rührt um, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure und endlich Wasser nach. Der Niederschlag sammt dem Filter wird mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure in der Wärme oxydirt, die Lösung nach Zusatz von 20 ccm Wasser filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, abgekühlt und mit Magnesiamixtur gefällt. Will man dagegen das Arsen mit sulfokohlensaurem Ammonium ausfällen, so ist das Erkalten jener Flüssigkeit auf 30° nicht erforderlich, sondern es genügt eine geringe Abkühlung, worauf man 2 bis 5 ccm einer Lösung von sulfokohlensaurem Ammonium (bereitet durch Schütteln von Ammoniaklösung mit 1 Thl. 95 procentigen Alkohols und so viel Schwefelkohlenstoff, als sich auflöst) hinzu-

[1]) Vgl. Reinhardt, diesen JB., S. 2418.

fügt, eine halbe Minute rührt, filtrirt, mit heifser verdünnter Salzsäure und mit heifsem Wasser auswäscht, den Niederschlag mit 10 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit auszieht, mit verdünntem Ammoniak nachwäscht, dem Filtrate 10 ccm Wasserstoffhyperoxyd zusetzt, eine viertel Stunde lang fast bis zum Sieden erhitzt, abkühlt, 10 ccm einer Chlorammoniumlösung (1:3) hinzufügt und nun wie oben mit 10 ccm Magnesiamixtur nebst 10 ccm concentrirtem Ammoniak die vorhandene Arsensäure ausfällt. Nach tüchtigem Umrühren kann man eine viertel Stunde später filtriren, mit verdünntem Ammoniak waschen, den Niederschlag in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 lösen, die Auflösung zur Trockne verdampfen, den Rückstand schwach glühen und wägen.

O. Koehler[1]) benutzt zur Trennung von *Arsen* und *Antimon* die Thatsache, dafs nur das erstere aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, und zwar vollständig. Man versetzt die concentrirte Lösung der Chloride mit wenigstens 2 Vol. concentrirter Salzsäure, erwärmt fast zum Sieden und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag von Schwefelarsen wird mit verdünnter Salzsäure (1:3) gewaschen, darauf mit Brom oxydirt und die Arsensäure als arsensaures Magnesium-Ammonium gefällt.

A. Johnstone[2]) berichtete weiter[3]) über den schnellen und sicheren Nachweis des *Antimons* in Erzen durch Betupfen des weifsen Beschlages von Antimonoxyd, welchen man durch Erhitzen der antimonhaltigen Erze mit Schmelzflufs in der inneren Gebläseflamme erhält, mit Schwefelammonium. Wenn das Antimon in sehr geringer Menge vorhanden ist, so mufs auf Holzkohle erhitzt werden, während dies sonst im beiderseits offenen, schief zu haltenden Glühröhrchen geschehen kann. Im letzteren Falle bildet sich ein weifses Sublimat an den kälteren, oberen Theilen des Röhrchens. Wird dieses Sublimat mit einem Tropfen Schwefelammoniumlösung betupft, so tritt sofort die äufserst charakteristische Orangefärbung durch Bildung von Schwefelantimon auf.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 406. — [2]) Chem. News 59, 15. — [3]) JB. f. 1888, 2540.

deres, weiſses, im offenen Röhrchen resultirendes Sublimat, lem Antimonoxyd, giebt diese Färbung mit Schwefelammo-

Lecrenier[1]) fand, daſs bei der elektrolytischen Ausfällung *imons* aus einer Lösung seiner Sulfosalze diese völlig frei ysulfid sein muſs, da sonst die Abscheidung eine unvoll- bleibt. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefel- enthält stets Schwefel. Um diese Schwierigkeiten zu den, versetzt Derselbe die Antimonlösung, gleichgültig)xyde dieses Metalles sie enthalte, mit viel überschüssigem lnatrium, erhitzt bis zur Entfärbung und elektrolysirt m Erkalten. Der verwendete Strom soll in einer Minute ns 2,5 ccm Knallgas liefern. Das ausfallende Antimon ist lfrei und kann nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol ther gewogen werden.

Beilstein und O. v. Blaese[2]) führen behufs der Be- ng des *Antimons* das letztere in Natriumantimoniat, $)_3$), über und wägen dieses. Sie bestimmten hierfür die keit dieses Salzes in Wasser, in Alkohol von 15,8 und oc., sowie in anderen Flüssigkeiten. Die Bestimmung des ns wird in folgender Weise ausgeführt. Den durch lwasserstoff erhaltenen Niederschlag von Antimontri- oder ılfid oder vom Gemische beider Sulfide spült man mit ccm Wasser in ein Becherglas, fügt concentrirte, kiesel- ie Natronlauge und Wasserstoffhyperoxydlösung hinzu värmt, bis Sauerstoff auftritt. Nach dem Erkalten fügt Vol. 90 procentigen Alkohol hinzu, läſst mindestens den stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit einer von 7 g Natriumacetat und 7 ccm Eisessig in einem Liter von 25 Proc., bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Dar- l das Natriumacetat durch Waschen mit 50 procentigem entfernt, der Niederschlag getrocknet, im Porcellantiegel und gewogen.

---

hem. Zeitg. 1889, 1219. — [2]) N. Petersb. Acad. Bull. [2]

Fr. Stolba[1]) führt die Verbrennung von *Graphit* mit pulverförmigem *Silber* aus, indem Er das Mineral (2 g) mit derartigem Silber (1 g) in einer flachen Platinschale von 5 bis 6 cm Durchmesser über dem Bunsen'schen Brenner erhitzt, nach 15 Minuten erkalten läfst und weiter erhitzt, bis aller Graphit verbrannt ist.

T. M. Drown[2]) bedient sich für die Bestimmung des *Kohlenstoffs* im *Eisen* eines *Trichters*, welcher als Hals ein cylindrisches Rohr trägt. Durch letzteres geht ein am oberen Ende zur Spirale gedrehter, ziemlich dicker Platindraht. Man bringt auf die Spirale Asbest und auf diesen das zu untersuchende Eisen in Form von Drehspänen. Nach Behandlung des Eisens mit Kupferammoniumchlorid und Auswaschen des Asbests wird dieser nach unten herausgezogen und unmittelbar in ein Verbrennungsrohr gebracht. Etwa seitlich hängen gebliebener Kohlenstoff wird durch einen Asbestpfropfen entfernt.

T. Lonacewskiy-Petrumjaka[3]) hat die Absorption von *Kohlenoxyd* durch *Kupferchlorür*lösungen studirt. Bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen durch mit Kupferchlorürlösung getränkte Thonkugeln wird nicht alles Kohlenoxyd absorbirt. Mit einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür getränkte Kügelchen nahmen aus reinem Kohlenoxyd bis viermal so viel von diesem auf als aus Gasgemischen. Die in reiner Kohlenoxydatmosphäre gesättigten Kugeln gaben in einer Wasserstoffatmosphäre oder in einem Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff stets einen Theil des Kohlenoxyds wieder ab. Nicht völlig gesättigte Kügelchen gaben in dem Gasgemenge etwas Kohlenoxyd ab oder nahmen solches auf, je nach dem Reichthum des Gemisches an diesem Gase. Auch mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung getränkte Kügelchen gaben nach völliger Sättigung mit Kohlenoxyd einen Theil des letzteren in einer Wasserstoffatmosphäre wieder ab.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 297 (Ausz.). — [2]) Dingl. pol. J. 271, 479 (Ausz.); vgl. auch JB. f. 1888, 2613. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 835 (Ausz.).

C. de la Harpe und Fr. Reverdin's[1]) Abhandlung über den Nachweis von *Kohlenoxyd* in der *Luft* ist auch in eine andere Zeitschrift[2]) übergegangen.

W. P. Mason[3]) hat in Fällen von Vergiftung durch *Kohlenoxyd* beobachtet, dafs das *Blut* hellroth, fast carminroth war. Diese Färbung verschwand nicht, selbst bei tagelangem Belassen des Blutes an der Luft. Das Blut zeigte im Spectroskope die charakteristischen Streifen des Blutes von Kohlenoxydvergiftungen. Auch nach einem Jahre zeigte das in verschlossener Flasche aufbewahrte Blut, obgleich es stark faulig roch, noch die hellrothe Farbe.

G. Lunge und A. Zeckendorf[4]) bemerken zu Ihrer[5]) Abhandlung „über die minimetrische Bestimmung der *Kohlensäure* in der *Luft*", dafs, wie Sie schon damals sagten, es bequemer sei, das Phenolphtaleïn der später zu verdünnenden Normalsodalösung in Form einer alkoholischen Lösung zuzusetzen und nicht in Pulverform. Bei den damals mitgetheilten Versuchen hatte die Gegenwart des Alkohols keinen Einflufs ausüben können, weil die Normallösung im frischen Zustande gebraucht wurde und in diesem Falle, wie neuerdings H. Rey bestätigte, der Alkohol ohne Einflufs bleibt. Dieselben bemerken aber jetzt, dafs der Zusatz des Phenolphtaleïns in alkoholischer Lösung sich deshalb nicht empfehle, weil die Sodalösung alsdann allmählich an Wirkungswerth verliert, wahrscheinlich in Folge einer Wechselwirkung zwischen dem Alkali, Alkohol und Phenolphtaleïn. Es ist daher räthlicher, das Phenolphtaleïn in der Wärme in der Normalsodalauge aufzulösen. Das zum Verdünnen der letzteren dienende destillirte Wasser mufs frei von Kohlensäure sein.

J. S. Haldane und S. Pembrey[6]) besprachen die genaue Bestimmung von *Kohlensäure* und Feuchtigkeit in der *Luft*. Sie fangen die Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren auf, durch welche die Luft geleitet wird. Die Feuchtigkeit halten Sie

---

[1]) JB. f. 1888, 2542. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 1, 163. — [3]) Chem. News 59, 260 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 12. — [5]) JB. f. 1888, 2543. — [6]) Chem. News 59, 256, 269.

durch mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein zurück. Die Methode giebt gute Resultate.

H. Trillich[1]) verfährt in folgender Weise zur Bestimmung der gesammten und der halbgebundenen *Kohlensäure* im *Trinkwasser*. Man bestimmt gewichtsanalytisch den Gehalt des Wassers an Magnesia. Sodann werden 100 ccm des Wassers mit 5 ccm Chlorbaryumlösung (1:10) und 45 ccm titrirtem Barytwasser (7 g Baryumhydrat und 0,2 g Chlorbaryum in einem Liter) 12 Stunden hindurch beiseite gestellt, um darauf zweimal je 50 ccm der klar abgesetzten Flüssigkeit in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit Salzsäure (1 ccm entsprechend 1 mg Kohlensäure) zu titriren. Wenn 100 ccm Wasser n mg Magnesia enthalten, wenn ferner 45 ccm Barytwasser a ccm der Salzsäure neutralisiren und 50 ccm der obigen Flüssigkeiten b ccm Salzsäure verbrauchen, so enthält ein Liter des Wassers $(a - 3 \times b - 1{,}1 \times n) \times 10$ mg freier und halbgebundener Kohlensäure. Behufs gleichzeitiger Bestimmung der totalen Kohlensäure werden die übergebliebenen 50 ccm der obigen Flüssigkeit sammt dem Niederschlage mit der nämlichen Salzsäure titrirt. Wurden hierzu d ccm der Salzsäure verbraucht, so enthält ein Liter des Wassers $(d - b - 1{,}1 \times n) \times 10$ mg Gesammtkohlensäure.

Nach F. Fuchs[2]) leiden die seither angewandten Methoden zur Bestimmung der *Kohlensäure* nach dem Volum an dem Fehler, daſs ein Theil des entwickelten Gases in der Flüssigkeit selbst absorbirt bleibt. Dieser Fehler ist nur schwer ganz zu beseitigen oder in Rechnung zu ziehen. Derselbe wendet daher das Princip der übersättigten Lösung an, indem Er die zur Entwickelung dienende Flüssigkeit zuvor mit Kohlensäure sättigt. Auch die über der Flüssigkeit stehende Gasschicht besteht aus reiner Kohlensäure. Dadurch wird von vornherein die Absorption eines Theiles des entwickelten Gases durch die Flüssigkeit ausgeschlossen.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 337; Chem. Centr. 1889 b, 1072. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 873; Monatsh. Chem. 10, 602; Wien. Akad. Ber. 98 (II c), 555.

Th. Meyer[1]) bemerkt, dafs man die volumetrische Bestimmung der *Kohlensäure* in *Salzen* nach Jaeger und Kruefs[2]) auch mit Hülfe eines *Azotometers* ausführen könne.

J. A. Mueller[3]) hat im Hinblick auf die Bestimmung der *Kohlensäure* in den *Carbonaten* der *Ackererde* Versuche über die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure nach Scheibler's[4]) Princip angestellt.

L. Blum[5]) behandelte die Bestimmung des *Kohlenstoffs* in den *Eisensorten* des Handels.

P. Bickenbach[6]) läfst zur Bestimmung des *Schwefelkohlenstoffs* im *Senföle* 1 ccm des letzteren in eine gewogene, mit Glasstopfen verschlossene Flasche einfliefsen, bestimmt das Gewicht des Oeles, versetzt mit 10 ccm Alkohol, schüttelt um, fügt 20 Tropfen alkoholischer Kalilauge hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Geruches des Senföles. Sodann wird die Masse in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung (12,47 g im Liter) titrirt. Als Endreaction dient die Prüfung mit Ferrocyankalium. Jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Kupferlösung entspricht 0,0086 g Schwefelkohlenstoff. Auch das reine Senföl von *Sinapis juncea* und von *Brassica nigra* enthält *Schwefelkohlenstoff*, dessen Menge von 8,14 bis 41,03 Proc. schwankt. Aufserdem scheint die Einwirkung von *Wasserdampf* und die Anwesenheit von *schwefelsaurem Kalium* auf die Bildung von *Schwefelkohlenstoff* Einflufs auszuüben.

C. Craig[7]) verflüchtigt aus *Silicaten*, in welchen die *Basen* bestimmt werden sollen, die Kieselsäure mit Flufssäure. Er beschreibt ferner eine *Vorrichtung* zur Destillation der *Flufssäure* behufs deren Reingewinnung.

R. Hamilton[8]) empfiehlt ebenfalls vorstehende Methode der *Silicatanalyse*. Er giebt sodann desgleichen einen *Apparat* zur Destillation von *Flufssäure* an.

R. Fresenius und E. Hintz[9]) versuchten zur Bestimmung

---

1) Chem. Zeitg. 1889, 562. — 2) JB. f. 1888, 2542. — 3) Bull. soc. chim. [3] 2, 483. — 4) JB. f. 1867, 834. — 5) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 450. — 6) Chem. Centr. 1889a, 200 (Ausz.). — 7) Chem. News 60, 227. — 8) Daselbst, S. 252. — 9) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 324.

des *Siliciums* im *Kryolith* zunächst, die Substanz ohne Anwendung von Glasgeräthen mit Schwefelsäure zu zersetzen, wobei jedoch gefunden wurde, daſs der gröſste Theil des Siliciums in Form von sandiger Kieselsäure zurückblieb. Sie wendeten daher später folgendes Verfahren an. Als Zersetzungsgefäſs diente eine U-förmig gebogene Glasröhre, welche im Sandbade erhitzt wurde. Beide Schenkel des Rohres trugen Gummistopfen mit Bleiröhrchen, deren eine mit einer Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, die andere mit zwei, dem Zersetzungsgefäſse ähnlichen, aber etwas engeren, Ammoniak enthaltenden Bleiröhren in Verbindung stand, und zwar mit Hülfe von Gummiröhren und -stopfen, sowie von Bleiröhren. Die letztere jener Bleiröhren stand in Verbindung mit einer Wasser enthaltenden U-förmigen Röhre, sowie ferner mit einem Aspirator. Letzterer diente dazu, fortgesetzt einen langsamen Strom lauwarmer Luft durch den Apparat zu leiten. Von dem Kryolith wurden je 5 g mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure bei etwa 200° zersetzt, welche Operation zwei Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten brachten Sie den Inhalt des Zersetzungsgefäſses in eine Platinschale, erhitzten, um die Salze in Lösung zu bringen, wobei erforderlichen Falles einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt wurden, und filtrirten die so hinterbliebene Hauptmenge der Kieselsäure ab. Mit letzterer vereinigt man die bei der Zersetzung des Kryoliths in dem vorgelegten Ammoniak aufgefangene Kieselsäure. Die gesammte Kieselsäure wurde mit Soda geschmolzen, die Lösung nahezu mit Salzsäure abgestumpft, die Kieselsäure durch Abdampfen zum gröſsten Theile abgeschieden, das Filtrat mit einer Auflösung von kohlensaurem Zink in Ammoniak versetzt, darauf bis zur völligen Vertreibung des letzteren verdampft. Aus dem so gewonnenen Niederschlage konnte die Kieselsäure durch Lösen in Salpetersäure, Verdampfen, Aufnehmen mit Salpetersäure und Filtriren erhalten werden. Aus dem in Wasser unlöslichen Theile der Sodaschmelze ergab sich noch etwas Kieselsäure durch Lösen desselben in Salzsäure, Verdampfen u. s. w. — Um im Kryolith das *Eisen* zu bestimmen, schlieſst man jenen mit Schwefelsäure auf, filtrirt, schmilzt den Rückstand mit Soda,

behandelt die Schmelze mit Wasser, verdampft mit Salzsäure, vereinigt das Filtrat mit jenem schwefelsauren Auszuge, oxydirt event. mit Chlorwasser, trägt die Flüssigkeit in heifse concentrirte Kalilauge ein, löst den gewaschenen Niederschlag in Salzsäure, setzt Weinsäure sowie Ammoniak und Schwefelammonium hinzu, führt das ausfallende Schwefeleisen in das Sesquioxyd über, fällt dieses, wäscht und wägt es. Man kann auch das Eisen in der salzsauren Lösung des durch Kaliumhydrat hervorgebrachten Niederschlages titriren.

H. J. Williams[1]) schliefst *siliciumreiches Eisen* durch Schmelzen mit Soda auf, wobei das *Silicium* in Kieselsäure übergeht, während Kohlenoxyd entweicht. Reines Eisen wird beim Schmelzen mit Soda nicht oxydirt.

Nach A. Ziegler[2]) empfiehlt sich zur Bestimmung von *Silicium* im *Ferrosilicium* besser das folgende Verfahren als das vorstehende von Williams. Man erhitzt die Substanz in Pulverform zunächst mit Königswasser, dampft mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein, nimmt mit Wasser auf, wäscht den Rückstand mit einprocentiger Salzsäure, glüht und wägt. Wenn die gewogene Kieselsäure Eisen enthält, so wird dieses nach Verflüchtigung der Kieselsäure mit Flufssäure bestimmt und in Abrechnung gezogen.

C. Jones[3]) erhitzt zur sehr raschen Bestimmung des *Siliciums* im *Eisen* 1 g des letzteren in einer 150 ccm fassenden Platinschale mit 50 ccm Salpeter-Schwefelsäuregemisch zwischen zwei, in entgegengesetzter Richtung wirkenden Gasflammen, von welchen die von oben nach unten brennende eine Gebläseflamme, die aufrecht brennende eine Bunsen'sche ist. Ein Verspritzen von Flüssigkeit findet dabei nicht statt. Man verdampft die Masse zu einem dicken Brei, erhitzt sodann mit Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab.

K. Haushofer[4]) besprach das Verhalten der *Silicate* gegen phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalzperle), indem

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 351. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 562. — [3]) Chem. News 60, 79. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 53 (Ausz.).

Er für das verschiedenartige Verhalten jener Mineralien in der Perle wissenschaftlich begründete Erklärungen zu geben suchte.

F. Mylius [1]) berichtete über die Prüfung des *Glases* durch Farbenreactionen, welche durch die Alkalinität desselben hervorgerufen werden. Die gebräuchlichen Indicatoren für die Alkalimetrie und Acidimetrie sind für obigen Zweck nicht empfindlich genug. Er empfiehlt eine Methode, welche auf die Zersetzbarkeit des Glases durch Wasser in ätherischer Lösung sich gründet. Aether wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser gesättigt, in 100 ccm desselben löst man sodann 0,1 g Jodeosin (Tetrajodfluoresceïn). Das zu untersuchende Glas wird 24 Stunden lang mit dieser Lösung behandelt, nachdem es zuvor durch Abspülen mit Wasser, Alkohol und Aether von Verwitterungsproducten gereinigt worden ist. Nach der Behandlung mit der Farbstofflösung wird das Glas mit Aether abgespült. Dasselbe wird jetzt eine mehr oder weniger deutliche Färbung der Oberfläche zeigen, welche Färbung einen Mafsstab für die Güte des Glases abgiebt. Bleihaltiges Krystallglas giebt eine sehr starke Färbung, mit Thüringer Glas erfolgt die Reaction sehr rasch, während schwer schmelzbare Gläser wenig oder kaum gefärbt werden. Selbst das schlechteste Glas kann durch einstündiges Erhitzen im Luftbade auf 300 bis 400° gegen die Einwirkung von Wasser unempfindlich gemacht werden. Dagegen genügte hierzu eine Monate lange Berührung mit Wasser nicht.

H. Brunner [2]) fand, dafs *Nitroprussidnatrium* als Reagens auf die *Hydrate* der *Alkalien* und *Erdalkalien* dienen kann, sowie auf andere *lösliche Oxyde und Hydrate* von Metallen, indem es damit eine intensive gelbe Färbung hervorbringt. Carbonate und Dicarbonate geben die Reaction nicht. Das *Einwirkungsproduct* von *Aetznatrium* auf *Nitroprussidnatrium* wird in folgender Weise hergestellt. Man versetzt eine wässerige Lösung des letzteren mit Natriumhydrat bis zum Eintreten einer Orange-

---

[1]) Ber. 1889, 310; Chem. Centr. 1889a, 399 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889b, 376 (Ausz.); Chem. News 60, 168 (Ausz.); Arch. ph. nat. [3] 22, 577 (Ausz.); Separatabdruck aus der Schweizer Wochenschrift für Pharmacie 27, 237.

färbung und fügt dann Alkohol hinzu, worauf sich nach dem Schütteln und Stehenlassen ein dunkelgelbes Oel abscheidet, welches nach längerem Stehen zu schönen, orangefarbenen Krystallen erstarrt. Die wässerige Lösung des Körpers giebt mit Quecksilberchlorid, Zinksulfat, Baryum- und Calciumchlorid, sowie Bleiacetat gelbe Fällungen, mit Silbernitrat einen weifsen, schnell schwarz werdenden, mit Kupfersulfat einen braunrothen, mit Eisenchlorid einen blauen, mit Ferrosulfat einen braunen, mit Kobaltchlorid einen grünen und mit Nickelchlorid einen gelblichgrünen Niederschlag. Obiges *Natriumsalz* kann als Reagens auf freie *Säuren* dienen, mit welchen seine Lösung eine grüne Färbung erzeugt. Letztere geht an der Luft bald in Violett über, und nach einiger Zeit bildet sich ein blauer Niederschlag. Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung von *Sulfiden* oder *Sulfhydraten* auf *Nitroprussidnatrium* ergiebt, hängt wahrscheinlich von der Bildung derjenigen Schwefelverbindung ab, welche der obigen Sauerstoffverbindung entspricht, die beim Zusammenwirken von Oxyden oder Hydraten mit Nitroprussidnatrium entsteht. Versetzt man nämlich eine alkoholische Lösung von Nitroprussidnatrium mit einer ebensolchen von Natriumsulfhydrat, so entsteht ein dunkelvioletter, harziger Niederschlag, welcher sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Wird nunmehr Aetznatron hinzugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb, indem die Schwefel- in die Sauerstoffverbindung übergeht. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit grün und scheidet nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag ab.

J. A. Wilson[1]) schlägt vor, zur Bestimmung der freien *Alkalihydrate* in *Seifen* einerseits das Gesammtalkali der Seife durch Titrirung derselben mit Normalsäure und andererseits durch Titrirung die zur Neutralisirung der isolirten fetten Säuren nöthige Menge Alkali zu ermitteln. Falls Silicate, Carbonate oder Borate in der Seife enthalten sein sollten, so würde die Methode nicht ohne Weiteres brauchbar sein, sondern man müfste diese Körper bestimmen und ihrer Gegenwart Rechnung tragen.

[1]) Chem. News 59, 40.

F. Beilstein und O. v. Blaese[1]) fügen behufs der Bestimmung von *Natrium* neben Kalium zur Lösung der beiden Chloride oder Nitrate eine Auflösung von antimonsaurem Kalium, lassen einen Tag lang in der Kälte stehen, waschen den Niederschlag mit einer Lösung von 7 g essigsaurem Kalium in einem Liter Wasser und darauf mit 50 procentigem Alkohol, glühen ihn im Porcellantiegel und wägen den Rückstand als $NaSbO_3$.

C. F. Crofs und E. J. Bevan[2]) weisen auf die Fehlerquellen bei der alkalimetrischen Prüfung des käuflichen *Aetznatrons* hin. Wenn Thonerde oder Aluminate zugegen sind und Lackmus als Indicator dient, so wird in der Hitze die Endreaction erreicht, sobald die Thonerde sich abzuscheiden beginnt. Bei Anwendung von Methylorange oder Cochenille als Indicator ergiebt sich erst dann die Endreaction, wenn die Thonerde sich wieder gelöst hat. Diese beiden Indicatoren sind daher unbrauchbar, sofern Thonerde zugegen ist. Phenolphtaleïn empfiehlt sich mehr als Lackmus.

H. Goebel[3]) titrirt zur Bestimmung von *kohlensaurem Natrium* neben *Natriumhydrat* im käuflichen *Aetznatron* zunächst mit Säure und Phenolphtaleïn bis zur Farblosigkeit, fügt darauf etwa Blau *C L B* von Poirrier hinzu und titrirt in der Kälte weiter bis zur dunkelblauen Färbung. Die zuletzt verbrauchte Menge Säure entspricht der Hälfte des vorhandenen Natriumcarbonates.

Isbert und Venator[4]) wenden folgende Methode zur schnellen und genauen Bestimmung des *neutralen schwefelsauren Natriums* im *Natriumsulfate* des Handels an. 2 g des Sulfates werden in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst, etwas Ammoniak, schwefelsaures und kohlensaures Ammonium bis zur völligen Ausfällung hinzugesetzt, danach filtrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag enthält das in Wasser Unlösliche: Eisenoxyd und Thonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze und wägt den Rückstand.

---

[1]) N. Petersb. Acad. Bull. [2] 1, 209. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 252. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 696. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 66.

Von seinem Gewichte zieht man das in der ursprünglichen Substanz durch Titrirung bestimmte Chlornatrium, als schwefelsaures Natrium berechnet, ab. Was übrig bleibt, entspricht dem Gehalte des Sulfates an neutralem schwefelsauren Natrium. Man mufs das vorhandene Chlornatrium auf schwefelsaures Natrium umrechnen und dies in Abzug bringen, weil beim Glühen das vorhandene Kochsalz sich mit dem schwefelsauren Ammonium (aus Natriumdisulfat und Ammoniak entstanden) zu Chlorammonium und Natriumsulfat umsetzt, von welcher das erstere entweicht.

A. Carnot's [1]) Mittheilungen über die Bestimmung des *Lithiums* als *Fluorverbindung*, auch in *Mineralwässern*, sind ferner an anderer Stelle [2]) zu finden.

F. Kobbe [3]) fand, dafs *neutrales schwefelsaures Lithium*, entgegen der allgemeinen Annahme, in absolutem Alkohol unlöslich ist. Ein *saures Lithiumsulfat* existirt nicht. — Um *kohlensaures Lithium* auf Reinheit zu prüfen, soll man nach Demselben 0,5 g des Präparates in 10 g verdünnter Schwefelsäure lösen. Die Lösung mufs auf Zusatz von 20 ccm Alkohol (welcher Stärke?) klar bleiben. Es würde noch eine deutliche Trübung eintreten bei Gegenwart von nur 3 bis 4 Proc. kohlensaurem Kalium oder 0,5 Proc. kohlensaurem Calcium. Auf Natriumsalze prüft man durch die Flammenreaction.

O. Reitmair [4]) besprach die Bestimmung des *Calciums* in Gegenwart von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde und Mangan. Er fällt das Calcium als Oxalat aus schwach saurer Lösung, um zunächst die Phosphorsäure zu entfernen. Der Niederschlag enthält die Oxalate von Calcium, Eisen etc., neben Kieselsäure. Er wird geglüht, in Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Bromwasser oxydirt, die fremden Metalloxyde gefällt und das Calcium abermals als Oxalat abgeschieden, um letzteres mit Kaliumpermanganat zu titriren. — Derselbe erörterte ferner die Bestimmung des Calciums in *Thomas-Schlacken*, indem Er die dabei sich darbietenden Schwierigkeiten hervorhob.

---

[1]) JB. f. 1888, 2544. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 1, 280, 283. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 60 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 357.

F. E. Nelson [1]) bereitet eine haltbare Normallösung von *Seife* für die Bestimmung der *Härte* des *Wassers*, indem Er 1 g reine Palmitinsäure in wenig Alkohol löst und mit Normalnatronlauge neutralisirt. Diese Lösung entspricht 0,2 g kohlensaurem Calcium. Sie wird auf 200 ccm verdünnt, wobei ihr Alkoholgehalt auf 35 Proc. zu bringen ist. Statt von der reinen Palmitinsäure auszugehen, kann man auch die Säuren aus Talg mit Normallauge neutralisiren und aus dem Verbrauche an letzterer berechnen, wie viel kohlensaurem Calcium die Lösung entspricht.

E. Waller [2]) hat die Methode von Clark [3]) zur Bestimmung der *Härte* von *Wasser* mit Hülfe von Seifenlösung als völlig unbrauchbar erkannt. So erhält man je nach dem Volume der angewandten Wasserprobe völlig verschiedene Resultate für die Härte, woraus folgt, dafs Wässer von verschiedener Härte keine zuverlässigen Bestimmungen zulassen, da die Verdünnung in jedem Falle eine verschieden starke sein würde. Aufserdem liefert ein Wasser, welches *Magnesia* neben *Kalk* enthält, niedrigere Härtezahlen als die Summe der den beiden Basen entsprechenden Härten ausmachen würde.

F. L. Teed [4]) stellte fest, dafs bei der Bestimmung der *Härte* des *Wassers* nach Clark's [3]) Methode mit Seifenlösung je 1 Mol. *Aetzkalk* oder *schwefelsaures Calcium* $2^2/_3$ Mol. ölsaures Natrium, je 1 Mol. *Magnesia* oder *schwefelsaures Magnesium* aber 3 Mol. des Oleates verbraucht.

F. Reverdin und Ch. de la Harpe [5]) bestimmen in *Ackererden* den assimilirbaren *Kalk* in folgender Weise. Die Erde wird einige Stunden auf dem Wasserbade mit einem Ueberschusse einer titrirten Auflösung von oxalsaurem Natrium behandelt, welche auf 1 Mol. Oxalat etwa 1 Mol. kohlensaures Natrium enthält und von welcher etwa 200 ccm für 20 g Erde genügen. Nach dem Filtriren und Auswaschen wird das Filtrat

---

[1]) Chem. News 60, 132. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 191 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1850, 608. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 256. — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 726; Arch. ph. nat. [3] 21, 515.

mit Salzsäure angesäuert, ein etwa entstehender Niederschlag von organischen Säuren abfiltrirt, darauf die Flüssigkeit mit essigsaurem Natrium gekocht und nun mit Chlorcalcium gefällt. Den Niederschlag von oxalsaurem Calcium zersetzt man nach dem Auswaschen durch Schwefelsäure und titrirt die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat. Aus der Menge der wiedergefundenen Oxalsäure läfst sich ableiten, wie viel der letzteren zur Ueberführung von Kalk der Erde in unlösliches Oxalat verbraucht worden war.

L. Blum [1]) berichtete über die Ausfällung der *Magnesia* als *phosphorsaures Magnesium-Ammonium*.

Fr. Stolba [2]) erhitzt den *Beryll* behufs der Aufschliefsung mit 10 bis 15procentiger Natronlauge (1 Thl. Beryll auf 0,5 Thl. NaOH) zum Sieden, verdampft zur Trockne und laugt das Aetznatron aus, wobei eine Masse hinterbleibt, welche, namentlich beim Erwärmen, durch Säuren leicht unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure zersetzt wird. *Zirkon* und *Lepidolith* lassen sich in ähnlicher Weise verarbeiten.

F. Beilstein und Th. Grofset [3]) lösen zur Analyse der *schwefelsauren Thonerde* 1 bis 2 g der letzteren in 5 ccm Wasser, setzen 5 ccm einer kalt gesättigten neutralen Auflösung von schwefelsaurem Ammonium hinzu, lassen unter häufigem Umrühren 15 Minuten stehen und fällen mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. die gesammte neutrale schwefelsaure Thonerde als Ammoniakalaun aus, welcher mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. nachgewaschen wird. Im Filtrate ist nach dem Verjagen des Alkohols die *freie Schwefelsäure* durch Titration zu bestimmen.

G. Lunge [4]) empfiehlt bei der Fällung von *Eisenoxyd* und *Thonerde* mit Ammoniak, einen nur schwachen oder besser einen bedeutenden Ueberschufs an letzterem anzuwenden und diesen nicht durch Kochen zu vertreiben, um so zu verhindern, dafs in Folge der Dissociation von Ammoniumsalzen ein Theil des Niederschlages wieder in Lösung gehe. Bei Anwendung eines bedeu-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 452. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 297 (Ausz.). — [3]) Petersb. Acad. Bull. [2] 1, 147. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 634.

tenden Ueberschusses an Ammoniak, in welchem Falle viel Salmiak zugegen sein mufs, erfolgt die Fällung und das Auswaschen rascher. Aufserdem resultirt dann selbst bei Gegenwart von Sulfaten ein schwefelsäurefreier Niederschlag, so dafs ein längeres Glühen vor der Wägung überflüssig wird.

E. Glaser [1]) besprach die Bestimmung von *Eisenoxyd* und *Thonerde* in *Phosphaten*. Er löst 5 g des Phosphats in 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 und in 12,5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12, bringt auf 500 ccm, mifst 100 ccm des Filtrates ab, setzt 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht hinzu, läfst fünf Minuten stehen, bringt etwa 100 ccm Alkohol von 95 Proc. zur Masse und verdünnt nach dem Abkühlen mit Alkohol zu 250 ccm. Darauf wird umgeschüttelt, wegen der statthabenden Contraction abermals mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und nach 30 Minuten filtrirt, wobei das gesammte Calcium und das Magnesium als Sulfate entfernt werden. Aus 100 ccm Filtrat verdunstet man den Alkohol, fügt zur Flüssigkeit etwa 50 ccm Wasser, kocht, macht ammoniakalisch, verjagt den Ammoniaküberschufs, filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit warmem Wasser, glüht und wägt das erhaltene Gemenge der Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde.

Nach Wells und Vulte [2]) sind die üblichen Methoden zur Trennung und Erkennung von *Aluminium*, *Chrom*, *Eisen*, *Kobalt*, *Nickel*, *Mangan*, *Zink*, *Baryum*, *Calcium*, *Strontium* und *Magnesium* in Gegenwart von Phosphor-, Arsen-, Oxal-, Bor-, Kiesel-, Fluorwasserstoff-, Essig-, Weinsäure und organischen Stoffen umständlich und ungenau, weshalb Sie ein neues Verfahren vorschlagen, auf welches hiermit verwiesen sei.

J. Th. Davis jr. [3]) trennt *Zirconium* von *Aluminium*, indem Er die Unlöslichkeit des *jodsauren Zirconiums* und die leichte Löslichkeit des *jodsauren Aluminiums* in neutralen oder sehr schwach sauren Lösungen in der Hitze benutzt. Die salzsaure Lösung der Oxyde beider Metalle wird mit kohlensaurem Natrium

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 636. — 2) Daselbst, S. 681 (Ausz.). — 3) Am. Chem. J. 11, 26; Chem. News 59, 100.

versetzt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vollständig löst, die Flüssigkeit durch möglichst wenig Salzsäure geklärt und nun mit jodsaurem Natrium im Ueberschusse versetzt. Man erhitzt etwa 15 Minuten, läfst 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, wäscht auch diese Fällung, glüht und wägt als Zirconoxyd (ZrO_2). Das Zirconium wird durch Jodate als Oxyjodat von wechselnder Zusammensetzung gefällt. Die Gegenwart von Eisenoxyd- oder Eisenoxydulsalzen schliefst die Anwendung obiger Methode aus.

J. E. Stead[1]) wendet für die Bestimmung sehr geringer Mengen von *Aluminium* im *Stahl* und *Eisen* folgende Methode an. Er löst 11 bis 22 g des Metalls in 44 ccm concentrirter Salzsäure, verdampft zur Trockene, nimmt mit Wasser und Salzsäure auf, filtrirt, wäscht, versetzt das Filtrat, dessen Volum 200 ccm nicht übersteigen soll, mit 3 ccm einer gesättigten Auflösung von phosphorsaurem Natrium oder Ammonium, giebt Ammoniak hinzu bis zur bleibenden Trübung, hebt letztere durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure wieder auf, kocht, setzt einen grofsen Ueberschufs von gesättigter Natriumhyposulfitlösung (etwa 50 ccm) hinzu und kocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Darauf wird filtrirt, der Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen, in Salzsäure (5 ccm) und Wasser (5 ccm) gelöst, die Auflösung in einer Platinschale zur Trockene verdampft, zu dem Rückstande etwa 2 g Aetznatron und 1 ccm heifses Wasser gesetzt, darauf die Schale über der Flamme einige Augenblicke erhitzt, bis die Masse ruhig fliefst. Nach dem Erkalten löst man in 50 ccm heifsem Wasser, kocht fünf Minuten, verdünnt auf genau 110 ccm und filtrirt. 100 ccm des Filtrates (10 g Eisen entsprechend) versetzt man mit Natronlauge, so dafs noch eine deutliche saure Reaction auf Lackmus bestehen bleibt, giebt 3 ccm der Phosphat- und einen guten Ueberschufs der Hyposulfitlösung hinzu, kocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht, rührt essigsaures Ammonium ein, kocht einige Minuten,

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 965.

filtrirt, wäscht, glüht und wägt als phosphorsaure Thonerde, $AlPO_4$. Alle Reagentien müssen selbstredend frei von Thonerde und Kieselsäure sein.

A. Vosmaer's[1]) Mittheilung über eine bequeme Darstellung von *Chromchlorid* wird im Jahresbericht für 1890 berücksichtigt werden, und zwar im Capitel „Anorganische Chemie“ (S. 567).

E. Wahlberg[2]) löst zur Bestimmung des *Chroms* in *Eisen* und *Stahl* 0,5 g der letzteren in 10 bis 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20, verdampft zur Trockene und erhitzt die fein gepulverte Masse im Platintiegel mit 4 g einer Mischung aus 2 Thln. Magnesia, 1 Thl. chlorsaurem Kalium und 1 Thl. Soda zuerst gelinde, dann zwei Stunden zur hellen Rothgluth. Sodann wird die Masse mit 50 bis 100 ccm siedenden Wassers ausgezogen, die etwa gebildete Mangansäure durch einige Tropfen Alkohol reducirt, darauf der Alkohol verjagt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die vorhandene Chromsäure mit Eisenvitriol und Permanganat titrirt.

B. Kosmann[3]) verdampft zum gleichen Zwecke die salpetersaure Lösung des *Eisens* oder des *Stahls* mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von Dämpfen der letzteren, löst sodann in Wasser und Salzsäure, verdünnt, neutralisirt mit Ammoniak, setzt 15 bis 20 ccm einer 10 proc. Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzu, macht ammoniakalisch und kocht. Von der erkalteten Flüssigkeit werden, nach dem Auffüllen zu 500 ccm, abfiltrirte Proben mit Ferrosulfatlösung in schwefelsaurer Flüssigkeit titrirt, wobei der Ueberschufs an Ferrosulfat mit Permanganat ermittelt wird.

C. Reinhardt[4]) löst zur Bestimmung des *Chroms* in *Eisen* und *Stahl* 10 g der letzteren in 100 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19, setzt chlorsaures Kalium hinzu und verdampft auf etwa 50 ccm. Nach dem Verdünnen wird filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, das Filtrat siedend mit Natriumhypophosphitlösung versetzt, um die Chromsäure zu reduciren, dann mit Zinkoxyd-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 324. — [2]) Chem. Centr. 1889 b, 194 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 416 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1889, 511. — [3]) Daselbst. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 416 (Ausz.); Chem. Centr. 1889 b, 60 (Ausz.).

Ueberschufs versetzt, nach einiger Zeit der Nieder-
ı Chromoxyd abfiltrirt, gewaschen, in heifser, verdünnter
gelöst, die Lösung mit etwas Natriumhypophosphit ge-
it Zinkoxyd gefällt, der mit heifsem Wasser aus-
ıe Niederschlag abermals in heifser, verdünnter Salz-
öst und die heifse Lösung mit Ammoniak gefällt. Den
lag von Chromoxydhydrat löst man nach dem Aus-
nochmals und fällt wieder mit Ammoniak. Der gut
ıe und getrocknete Niederschlag wird mit dem in Salz-
öslichen Theile des ursprünglichen Materials vereinigt
Ganze mit etwa 8 g eines Gemisches von 4 g Chlor-
l g kohlensaurem Natrium und 1 g chlorsaurem Kalium
en. Zu der Lösung der Schmelze setzt man etwas
um mangansaures und übermangansaures Alkali zu
, wobei sich Manganhyperoxydhydrat abscheidet. Das
rd mit Salzsäure angesäuert, unter Zusatz von schwefli-
zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salzsäure
em Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniak er-
Niederschlag geglüht und das resultirende Chromoxyd

elbe[1]) erhitzt ferner zur Bestimmung des *Chroms* im
nstein 0,5 g des letzteren mit 3 g Natronkalk und 1 g
m Kalium während $1^1/_2$ Stunden im bedeckten Platin-
t mit Wasser nebst Salzsäure und verdünnt zu einem
einem abgemessenen Volum des Filtrats setzt Er eine
senvitriollösung und titrirt den Ueberschufs der letz-
Kaliumpermanganat zurück.

ayer[2]) behandelte die qualitative Analyse des *Schwefel-
niederschlages*. Neuerdings wird vielfach die Trennung
rde und des *Eisenoxyds* vom *Manganoxydul* und *Zinkoxyd*
ıst neutraler Lösung vermittelst essigsauren Natriums
ze vorgenommen, wobei nur die ersteren beiden Oxyde
ıe Acetate resp. als Hydroxyde niederfallen. *Chrom-*
unter diesen Umständen nicht aus, sofern kein Eisen-

. Zeitg. 1889, 430. — [2]) Ber. 1889, 2627.

oxyd zugegen ist, dagegen wird es in Gegenwart des letzteren bald mit niedergerissen, bald nicht, und verhindert es sogar bisweilen die vollständige Fällung des Eisenoxyds. Um alles Chromoxyd mit essigsaurem Natrium zu fällen, mufs ein bedeutender Ueberschufs an Eisenoxyd zugegen sein. Auf 1 Atom Chrom sind etwa 5 Atome Eisen erforderlich. Behufs der praktischen Verwendung dieser Thatsache verfährt man folgendermafsen. Der chromhaltige Schwefelammoniumniederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydirt und ein Theil der Flüssigkeit auf Eisen geprüft. Falls nicht sehr viel Eisen zugegen sein sollte, so neutralisirt man oder verjagt den Säureüberschufs, verdünnt stark, setzt Eisenchlorid und essigsaures Natrium hinzu, kocht eine Probe der Flüssigkeit für einige Minuten und filtrirt. Wenn genügend Eisenoxyd zugegen gewesen war, so ist das Filtrat frei von Chrom. Es ist farblos und wird beim Erhitzen mit Wasserstoffhyperoxyd und Aetznatron nicht gelb. War das Filtrat nicht chromfrei, so mufs man der Hauptflüssigkeit noch mehr Eisenchlorid zusetzen und die Prüfung auf Chrom wiederholen u. s. w. Hat man das Ziel erreicht, so kocht man die ganze Flüssigkeit zehn Minuten lang und filtrirt, worauf sich Zink und Mangan in der Lösung, Eisen, Aluminium und Chrom vollständig im Niederschlage befinden. Man darf auf keinen Fall die ganze mit essigsaurem Natrium versetzte Flüssigkeit kochen, bevor hinreichend Eisenchlorid zugegen ist, da alsdann das nach dem Kochen etwa noch in Lösung befindliche essigsaure Chrom mit essigsaurem Eisen sogenannte passive Lösungen bildet, aus welchen selbst bei nachträglichem Zusatze von Eisenchlorid weder Chrom noch Eisen ausfallen. Thonerde ist nicht im Stande, in gleicher Weise wie Eisenoxyd das Ausfallen des Chromoxyds unter obigen Umständen zu bewirken resp. zu vervollständigen. Indessen wirkt sie bei Gegenwart von genügend Eisenoxyd auch nicht hindernd auf die Fällung des Chromoxyds.

Ph. Holland[1]) berichtete über die Bestimmung des *Titans*

[1]) Chem. News 59, 27.

in natürlichen *Silicaten*. Zunächst wurde festgestellt, dafs beim Erhitzen von *Titansäure* mit Flufssäure und etwas Schwefelsäure kein Titan entweicht. Dagegen war dies bei Abwesenheit von Schwefelsäure in hohem Grade der Fall. Ferner hat Derselbe untersucht, ob beim Kochen der Auflösung der Schmelze titanhaltiger Silicate mit Kaliumdisulfat sämmtliche Titansäure abgeschieden wird.

W. Crookes [1]) schrieb über die Erkennung und Bestimmung der *seltenen Erden* mit Hülfe des Spectroskops. In einer Tabelle giebt Er an: Das Atomgewicht des Metalls uud die Formel des Oxyds, die Art des Spectrums und die Componenten von *Didym*, *Decipium*, *Samarium*, *Lanthan*, *Erbium*, *Philippium*, *Holmium*, *Thulium*, *Dysprosium*, *Yttrium*, *Terbium*, *Gadolinium*, *Ytterbium* und *Scandium*. Im früheren Didym nimmt Er, aufser demjenigen von Neo- und Praseodidym, noch das Vorhandensein eines dritten Elementes an. Gestützt auf Versuche mit Didym verschiedenen Ursprunges erachtet Er, dafs dieses noch mehrere Elemente enthalte.

Nach A. Carnot [2]) wirkt *Wasserstoffhyperoxyd* auf Lösungen verschiedener *Metalle der Eisengruppe* bald oxydirend, bald reducirend. Dieses Verhalten kann in der Analyse verwerthet werden. — *Chromsäure* giebt bekanntlich in der Kälte mit Wasserstoffhyperoxyd eine unbeständige blaue Färbung. Diese Reaction ist charakteristisch für beide Körper. Nach dem Verschwinden der blauen Färbung findet sich das Chrom als *Oxyd* vor und eine entsprechende Menge Wasserstoffhyperoxyd ist zerstört. Dieses Verhalten kann daher dienen, um einerseits das Wasserstoffhyperoxyd, andererseits die Chromsäure zu titriren. In der That, wenn man nach und nach eine titrirte Lösung von Kaliumdichromat in eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd giefst, welche schwach salz- oder schwefelsauer ist, so tritt bei jedem neuen Zusatz eine blaue Färbung auf, welche in wenigen Secunden wieder verschwindet. Man kann so den Titer einer

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 742 (Ausz.). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 1, 275, 277; Chem. News 59, 15.

Lösung von *Wasserstoffhyperoxyd* mit chromsaurem Kalium bestimmen. Uebrigens empfiehlt sich hierfür besser übermangansaures Kalium in schwefelsaurer Lösung. Dagegen erfolgt andererseits die Bestimmung der *Chromsäure* mit Wasserstoffhyperoxyd unter günstigeren Bedingungen, indem sie genau und leicht ausführbar ist. Die ganz schwach saure Lösung des Chromats wird hierfür mit einer sehr verdünnten Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd tropfenweise versetzt. Die ersten Tropfen erzeugen rasch verschwindende dunkle Flecken, später wird die ganze Flüssigkeit blau, darauf grün. Letztere Färbung ist beständig. Man unterbricht den Zusatz, sobald der letzte Tropfen des Reagens keinen blauen Flecken mehr erzeugt hat. Die Wasserstoffhyperoxydlösung wird auf eine Lösung von Kaliumdichromat von bekanntem Gehalte gestellt, wodurch alle Daten zur Berechnung gegeben sind. Es ist darauf zu sehen, dafs die grüne Färbung am Ende der Titrirung nicht zu intensiv sei, um die Methode empfindlich zu machen. Eine stark verdünnte Auflösung von Wasserstoffhyperoxyd ist ziemlich beständig. — Derselbe[1]) machte in der zweiten der obigen Abhandlungen weitere Mittheilungen über die Einwirkung von *Wasserstoffhyperoxyd* auf Lösungen verschiedener *Metalle* der *Eisengruppe*. Während dasselbe in der Kälte und in saurer Flüssigkeit die *Chromsäure* vollständig und sehr rasch zu *Chromoxyd* reducirt, wird umgekehrt das letztere in heifser, alkalischer oder ammoniakalischer Lösung zu Chromsäure oxydirt. Wenn man darauf einige Minuten kocht, um das Wasserstoffhyperoxyd zu entfernen, und sodann ansäuert, so kann in der erkalteten Flüssigkeit die Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd titrirt werden[2]). Vorstehendes Verhalten des Chromoxyds kann dazu dienen, um dasselbe von anderen, durch Ammoniak oder kohlensaures Ammonium fällbaren Basen zu trennen. Wenn es sich darum handelt, *Chromsäure* und *Chromoxyd* neben einander zu bestimmen, so mufs man zunächst die erstere durch Titriren mit Wasserstoffhyperoxyd in

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 277. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung Desselben.

kalter, saurer Lösung nachweisen. Darauf kann man das gesammte Chrom als Oxyd fällen und wägen, um durch Rechnung das präexistirende Oxyd zu finden. Will man in der Salpeter-Sodaschmelze von *Chromeisen* das *Chrom* und die *Thonerde* bestimmen, so mufs man mit Wasser auslaugen, die Kieselsäure abscheiden, darauf die Chromsäure titriren, sodann Chromoxyd und Thonerde zusammen ausfällen, wägen und durch Berechnung die Thonerde feststellen. In ähnlicher Weise gelingt die Bestimmung von *Eisenoxyd* und *Chromoxyd* in Lösungen. — *Mangan* wird ebenso wie Chrom in saurer Lösung durch *Wasserstoffhyperoxyd* reducirt und in ammoniakalischer oxydirt. Erstere Reaction wird bereits zur Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds mit Kaliumpermanganat verwerthet. Die zweite Reaction kann zur Bestimmung des Mangans Verwendung finden. Wenn man Wasserstoffhyperoxydlösung und darauf Ammoniak in die Lösung eines Manganoxydulsalzes giefst, so entsteht sofort ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher sämmtliches Mangan enthält, das durch Kochen leicht abfiltrirbar wird. Um denselben von fremden Basen zu befreien, mufs man ihn wiederholt lösen und wieder hervorrufen. Er besitzt die Formel $5\,MnO_2 . MnO$. — *Eisenoxydul* wird in saurer oder ammoniakalischer Flüssigkeit durch Wasserstoffhyperoxyd in das Sesquioxyd verwandelt.

N. Mc. Culloch[1]) bemerkt zu der zweiten der vorstehenden Abhandlungen von Carnot, dafs der aus Manganlösungen in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Wasserstoffhyperoxyd gefällte braune Niederschlag annähernd die Formel Mn_7O_{13} hat, nicht aber die von Carnot angegebene Mn_6O_{11}. Aufserdem ist die Zusammensetzung der Masse keine constante. Daher können die Resultate der von Carnot vorgeschlagenen volumetrischen Bestimmungsmethode für *Mangan*, bei welcher der Niederschlag mit seinem Oxydationsvermögen wirken soll, keine brauchbaren sein.

R. Jahoda[2]) schlägt vor, zur Titerstellung von *Kaliumpermanganatlösung*, wie üblich, Eisendraht in verdünnter Schwefel-

---

[1]) Chem. News 59, 35 (Corresp.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 87.

säure in einem Kolben aufzulösen, aber das Gasentwickelungsrohr nicht unter reines Wasser, sondern unter eine Auflösung von Natriumdicarbonat zu tauchen. Sobald das Eisen gelöst und der Kolben erkaltet ist, steigt etwas Natriumdicarbonatlösung in diesen zurück, wodurch sofort Kohlensäure entwickelt wird. Hierdurch wird jedes weitere Nachfliefsen vermieden.

C. Reinhardt[1]) reducirte anfangs zur Bestimmung des *Eisens* in salzsaurer Lösung mit übermangansaurem Kalium die heifse Eisenchloridlösung mit Zinnchlorür, oxydirte den Ueberschufs des letzteren mit Quecksilberchlorid und titrirte die mit schwefelsaurem Mangan versetzte, stark verdünnte Flüssigkeit mit der Permanganatlösung. Da hierbei durch die Entstehung des gelben Eisenchlorids die Erkennung des Endpunktes der Titrirung erschwert wird, so wendet Derselbe jetzt eine mit freier Phosphorsäure versetzte Mangansulfatlösung an, welche mit dem allmählich sich bildenden Eisenoxyd einen Niederschlag von Ferriphosphat erzeugt.

D. J. Carnegie[2]) berichtete über die Reaction zwischen *Eisenchlorid* und *Jodkalium* in wässeriger Lösung, sowie über die volumetrische Bestimmung des *Eisens* in Form von Eisenoxydverbindungen. Gewöhnlich werden für die Reaction von Eisenchlorid mit Jodkalium folgende Gleichungen angegeben: $FeCl_3 + KJ = FeCl_2 + KCl + J$ oder $FeCl_3 + 3KJ = FeJ_2 + 3KCl + J$, von welchen Derselbe die zweite als die richtigere erachtet. Was nun die praktische Anwendung des Jodkaliums zur Bestimmung von Eisenoxyd anlangt, so machte Derselbe auf Folgendes aufmerksam. Angesäuerte Jodkaliumlösungen scheiden bekanntlich an der Luft rasch freies Jod ab. Diese Reaction erfolgt schneller in der Hitze, in einer Kohlensäureatmosphäre tritt sie jedoch erst bei starker Concentration der Flüssigkeiten ein. Das Jodkalium des Handels enthält häufig Aetzkali und kohlensaures Kalium, welche mit dem freien Jod reagiren und daher einen Theil des letzteren der Titrirung mit unterschwefligsaurem Natrium entziehen.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 323. — [2]) Chem. News 60, 87.

Hogg[1]) fand, dafs die Bestimmung des *Eisens* in *ngen* durch Auflösen der letzteren in verdünnter Salz- efelsäure und Titrirung der nicht filtrirten Flüssigkeit ndichromatlösung völlig ungenau wird, sobald *Kupfer* t. Wenn eine kupferhaltige Legirung zersetzt wird, lles Kupfer zurück und, sobald die Dichromatlösung t wird und Eisenoxydsalze zugegen sind, beginnt das ilte Kupfer allmählich, das Eisen zu Oxydul zu redu- rdurch wird zu viel Eisen gefunden. Der Fehler hängt enge des Kupfers ab, sowie von der Schnelligkeit, mit Titrirung ausgeführt wird. Folgende Methode schliefst s von Kupfer oder organischen Substanzen (in geringer s. Die Legirung wird in verdünnter Salzsäure gelöst, rschüssiges Kaliumchlorat hinzugefügt, die Flüssigkeit bung des Chlors gekocht, sodann das Eisenoxyd mit fit reducirt, der Ueberschufs an schwefliger Säure d nun das Eisenoxydul mit Kaliumdichromatlösung

Jolles[2]) gründete die Ausarbeitung einer colori- Methode, um *Eisen* in *Mineral-*, *Brunnen-*, *Quell- vasser* zu bestimmen, auf die Reaction der Eisenoxyd- Rhodanverbindungen. Die Methode ist anwendbar für mit 0,05 bis 0,4 mg Eisen in 100 ccm. Ist weniger, eise mehr Eisen vorhanden, so mufs eingedampft resp. verden. Zum Titriren der Rhodankaliumlösung dient ung von 0,4306 g Eisenammoniakalaun in einem Liter, was Salzsäure einverleibt worden war. 1 ccm dieser enthält 0,05 mg Eisen oder 0,35 mg Eisenoxyd. — roskauer[3]) empfiehlt die colorimetrische Bestimmung in *Wässern* mit Rhodanverbindungen, welche Er schon Zeit in etwas anderer Weise ausführt.

uefs und H. Moraht[4]) besprachen die spectrocolori- Bestimmung von *Eisenoxyd* resp. von *Rhodanverbin-* er Zuhülfenahme von Rhodanalkalimetall resp. Eisen-

News. 59, 207. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 63 (Ausz.); Ber. (Ausz.) [3]) Chem. Centr. 1889a, 63 (Anmerk.). — [4]) Ber. 1889, 2054.

oxydsalz. Zunächst wurde festgestellt, dafs die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anders erfolgt, als man gewöhnlich annimmt. Dieselbe verläuft nämlich bei Vorhandensein von überschüssigem Rhodankalium nicht nach der Gleichung $FeCl_3 + 3 KCNS = Fe(CNS)_3 + 3 KCl$, sondern es sind auf 1 Mol. $FeCl_3$ stets genau 12 Mol. Rhodanid erforderlich, um die Bildung der kirschrothen Eisenrhodanverbindung zu beendigen. Daraus folgt, dafs es sich hier nicht um die Bildung des Eisenrhodanids, $Fe(CNS)_3$, handelt, sondern eines *Kaliumeisenrhodanids*, $Fe(CNS)_3 . 9 KCNS$. Die spectrocolorimetrische Bestimmung des Rhodans oder des Eisens mit Rhodansalzen ist aber auch deshalb nicht zu empfehlen, weil das Eisendoppelrhodanid durch Wasser, Säuren und Salze leicht zersetzt wird.

J. C. Bell [1]) verdampft zur Bestimmung des *Eisens* im *Wasser* 70 ccm des letzteren in einer Platinschale, glüht, setzt 1 ccm Salpetersäure hinzu, verdampft letztere auf dem Wasserbade, erwärmt den Rückstand mit 1 ccm 10 proc. Salzsäure nebst 5 bis 10 ccm Wasser und bestimmt im Filtrat das Eisenoxyd colorimetrisch mit Ferrocyankalium.

A. Johnstone [2]) erhitzt zur raschen Auffindung von wenig *Eisen* in *Mineralien* eine kleine Probe der letzteren über der Löthrohrflamme eine Minute lang auf Platinblech mit etwa 4 Thln. salpeter- oder chlorsaurem Kalium. Die noch heifse Masse befeuchtet Er mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure und setzt sodann zwei bis drei Tropfen einer Lösung von Rhodankalium hinzu. Wenn Eisen zugegen ist, so wird eine deutliche und beständige Rothfärbung eintreten.

Ein englisches Comité, bestehend aus den Herren R. Austen, F. Abel, J. W. Langley, E. Riley, G. J. Snelus, J. Spiller, Tilden und Th. Turner [3]), hielt vorläufige Berathungen ab über die Aufstellung internationaler Vergleichstypen für die Analyse von *Eisen* und *Stahl*.

J. Klein [4]) versetzt zur Erkennung von *Mangan* die betref-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 175. — [2]) Chem. News 59, 281. — [3]) Daselbst 60, 247. — [4]) Arch. Pharm. [3] 27, 77

Flüssigkeit 'mit so viel Chlorammonium, dafs Ammoniak Niederschlag mehr erzeugt, und fügt darauf Wasserstoff-xyd hinzu. Wenn Mangan zugegen ist, so fällt sofort Hyperoxyd aus.

Ghilian[1]) verdünnt zur Bestimmung des *Mangans* die re Lösung der Manganoxydulsalze mit heifsem Wasser, inen wässerigen Brei von gefälltem Zinkoxyd hinzu und ner Bürette so lange titrirte Permanganatlösung, bis die lem Niederschlage der Manganoxyde stehende Flüssigkeit h roth erscheint. Bei der Analyse von *Eisen*, *Stahl*, *er Metall* und *Erzen*, welche nicht mehr als 3 bis 4 Proc. n enthalten, wendet Er eine Auflösung von 4 g übermangan- Kalium im Liter an. Eine doppelt so starke Lösung ür *Spiegeleisen*, *Manganeisen* und an Mangan reiche Erze. ach H. Alt[2]) scheidet sich beim Einleiten von brom-r Luft in eine ammoniakalische, Chlorammonium enthal-Lösung von *Mangansalzen* das gebildete *Manganhyperoxyd* fest an den Gefäfswandungen ab, weil zu Anfang die keit Luft in Lösung enthält, wodurch schon beim Zusatz nmoniaks ein Theil des Mangans als Oxyd abgeschieden welches fest am Glase haftet. Es ist daher räthlich, die nlösung vor dem Ammoniakzusatz zu kochen, um die Luft reiben. In diesem Falle setzt sich später kein Hyperoxyd m Glase ab.

. G. M'Kellar[3]) wendet bei der Bestimmung des *Mangan-xyds* im sogenannten Weldon-*Schlamm* der *Chlorkalk-n* Lösungen von 11,862 g Kaliumdichromat und 69,4 g ılfat im Liter an.

Blum[4]) machte Mittheilungen über die Trennung ge-Mengen *Mangan* von viel *Calcium* durch Schwefel-ium.

Mc. Culloch[5]) hat eine Methode zur Titrirung von

Chem. News 59, 121 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1339. — . Soc. Ind. J. 8, 968. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 454. — . News 59, 51.

Kobalt neben Nickel, Mangan u. s. w. ausgearbeitet, welche darauf beruht, dafs Kobaltoxyd in Lösungen von Cyaniden beständig ist und eine constante Zusammensetzung hat. Die Bestimmung des erforderlichen Sauerstoffs, um *Kobaltocyanid* in *Kobalticyanid* überzuführen, giebt ein einfaches Mittel ab, um Kobalt in Gegenwart von Nickel, Mangan, Aluminium, Zink, Antimon, Molybdän und Uran zu bestimmen. Kobaltocyanid besitzt ein starkes Reductionsvermögen; Chromsäure wird davon reducirt unter Abgabe der Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes. Andere Doppelcyanide reduciren Chromsäure nicht. Man kann daher das Kobalt in Form seines Cyanids mit Chromsäure titriren. Dabei setzt Er überschüssige Chromsäurelösung hinzu und titrirt den Ueberschufs der letzteren mit titrirter Eisenvitriollösung zurück. Die Gegenwart von Kupfer schliefst die Anwendung dieser Methode aus. Auch Eisenoxyd beeinflufst ihre Genauigkeit.

Th. Moore's[1]) Methode zur volumetrischen Bestimmung des *Nickels* basirt auf der Bildung des Doppelcyanids des letzteren mit Kalium, wenn alkalische Nickellösungen mit Cyankalium versetzt werden. Um den Endpunkt der Titrirung erkennen zu können, setzt Er zu der blauen, ammoniakalischen Nickellösung etwas Ferrocyankupfer. Es ergiebt sich keine Einwirkung des Cyankaliums auf letzteres, bis nicht alles Nickel in das Doppelcyanid verwandelt worden ist. Setzt man nun etwas mehr Cyankalium hinzu, so wird das Ferrocyankupfer zersetzt und die Lösung wechselt ihre Farbe, wodurch der Endpunkt der Titrirung erkannt wird. Grofse Mengen von Ammoniak sind nachtheilig. — Derselbe[2]) hat weiter über obigen Gegenstand berichtet. Vorstehende Methode wird ungenau, wenn viel Ammoniumsalze oder wenn *Mangan* zugegen ist. Es ist Ihm nun gelungen, das Verfahren so abzuändern, dafs die Gegenwart von Eisen, Aluminium, Zink und wenig Mangan unschädlich wird. Man bringt zu diesem Zwecke in die schwach saure Lösung überschüssiges pyrophosphorsaures Natrium, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst, säuert leicht mit Salzsäure an, macht

---

[1]) Chem. News 59, 160. — [2]) Daselbst, S. 292.



Jahresbericht

r die Fortschritte der

CHEMIE

ındter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter Mitwirkung von

:träger, O. T. Christensen, A. Elsas, A. Fock,
hrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, F. W. Schmidt,
W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1889.

Sechstes Heft.
(Ausgegeben September 1894.)

Braunschweig,
und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1894.

ANKÜNDIGUNG.

Mit dem Bericht für 1886 ist das vorliegende Werk, der

Jahresbericht der Chemie

in den unterzeichneten Verlag übergegangen. Richtung und Ziele Unternehmens, sowie Art und Weise der Berichterstattung we dadurch nicht geändert. Es wird nach wie vor das Bestreben Herausgebers sein, der das Werk nunmehr seit mehr als einem J zehnt geleitet, durch Gediegenheit und Uebersichtlichkeit, unbesch der möglichsten Kürze der Darstellung, dasselbe praktisch brauchbar zu gestalten. Was im Uebrigen den namentlich von „Deutschen chemischen Gesellschaft" geäusserten Wunsch nach rascheren Erscheinen betrifft, so betonen Verleger und Her geber, dass sie mit aller Energie sowie mit allen zulässigen Mi dieses Ziel zu erreichen sich bestreben wollen. Es wird gewünscht und gehofft, dass sie hierin nicht nur der kräftigen U stützung der Herren Mitarbeiter, sondern auch der Beihülfe gesammten chemischen Welt sich zu erfreuen haben werden, als d Ausdruck wohlwollendes Entgegenkommen erwartet wird.

Der Herausgeber: **F. Fittica.**

Die Verleger: **Friedrich Vieweg & So**

nmoniakalisch und setzt titrirte Cyankaliumlösung bis
hwinden der blauen Farbe hinzu, sodann etwas Ferro-
und abermals Cyankalium, bis die violett-braune
ı Gelb übergegangen ist. Wenn Zink zugegen ist, so
yankalium langsam hinzugefügt werden, und zwar nur
erschwinden der Farbe des Ferrocyankupfers, da sonst,
eim Titriren bis zur Gelbfärbung, zu hohe Resultate
en würden.

crenier[1]) arbeitete über die Bestimmung des *Nickels*
lung als Sulfid. Letztere ist mit Schwefelammonium
lig, wenn dieses Polysulfide enthält. Wenn man 2 Vol.
procentigen Lösung von Schwefelnatrium mit 1 Vol.
umoniumlösung auf dem Wasserbade erhitzt, so ver-
die Polysulfide in wenigen Minuten. Aber auch die
ne Flüssigkeit bewirkt nur dann eine vollständige
s Nickels, wenn die Lösung des letzteren nicht weniger
ickel auf 200 ccm enthält. Die völlige Ausfällung des
ırch die farblose Sulfidlösung, auch wenn nur sehr
el zugegen ist, gelingt durch Zusatz von kohlensaurem
ı, Chlorammonium, essigsaurem Ammonium u. s. w.
verhindert die Ausfällung des Schwefelnickels theil-
vollständig, je nach der Concentration der Lösungen.
daher bei gewissen Concentrationen farblose Flüssig-
alten, in welchen sowohl Nickel als Schwefelammonium
sind. Beim Arbeiten mit ammoniakalischen Flüssig-
es somit rathsam, den gröfseren Theil des Ammoniaks
en und dann Kohlensäure einzuleiten, oder mit einer
eutralisiren und hiernach mit kohlensaurem Ammonium
u machen. Das ausgefällte Nickelsulfid wird in Königs-
öst und das Nickel elektrolytisch bestimmt. Derselbe
rsache der mangelhaften Fällung von Schwefelnickel auf
eines löslichen *Ammoniumthionickelats* zurück, und zwar
den Gründen. Bei Abwesenheit oxydirender Agentien
ı Quecksilber entfärbte Schwefelammoniumlösung das

. Zeitg. 1889, 431, 449.

Nickel vollständig aus Lösungen jedes Verdünnungsgrades. Rei Ammoniumsulfhydrat (frei von Ammoniak) löst nach dem Sä gen mit Schwefel Nickelsulfid vollständig auf, was wahrscheinl auf der Bildung eines höheren Sulfids des Nickels beruht. gleich Schwefelnatrium die Auflösung von Schwefelnickel verhind so wird doch letzteres aus einer Lösung in Ammoniumpolysu nicht durch Kochen mit Schwefelnatrium niedergeschlagen. *Ammoniumthiostannat* verhält sich ähnlich wie die Nickelverbindu

A. Carnot[1]) schrieb über die *Peroxyde* des *Kobalts* *Nickels*, sowie über die Bestimmung dieser Metalle durch vo metrische Analyse. Das durch Chlor, Brom, Jod oder un chlorigsaure Salze bei Gegenwart freier Alkalien erzeugte schwa Peroxyd des *Nickels* hat die Formel Ni_2O_3 des *Sesquioxy* *Kobalt* liefert unter gleichen Verhältnissen das fast schwa *Peroxyd*, $Co_{10}O_{16}$. Dient dagegen das Wasserstoffhyperoxyd Abscheidungsmittel, so liefert Nickel nur sein Oxydulhydrat mit Alkali allein, während *Kobalt* das hellbraune *Sesquioxyd*, Co_2 giebt. Will man daher Nickel als Sesquioxyd bestimmen, so die Oxydation nach der ersteren Methode zu empfehlen. M mufs die Nickellösung nach dem Zusatz von Alkali mit einem zuerst angegebenen oxydirenden Agentien versetzen, einige Z kochen, den Niederschlag waschen, mit überschüssigem Jodkali und mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandeln, um dann das in Freiheit gesetzte Jod mit einer Natriumhyposul lösung zu titriren. Bei der Bestimmung des Kobalts ist dagegen zweckmäfsiger, als Oxydationsmittel Wasserstoffhyperox in Gegenwart von freiem Alkali anzuwenden. Es genügt alsda letzteres durch Kochen zu entfernen, um direct den Niedersch von Kobaltsesquioxyd mit Jodkalium u. s. w. in der soeben Nickel angegebenen Weise analysiren zu können. Wenn ei Flüssigkeit die beiden Metalle neben einander enthält, so ka man das Kobalt nach vorstehender Methode bestimmen, da Nickeloxydul (oben) durch Wasserstoffhyperoxyd nicht oxydirt wi

N. Mc. Culloch[2]) bemerkte zu der vorstehenden Abha

---

[1]) Compt. rend. 108, 610. — [2]) Chem. News 59, 205 (Corresp.).

Carnot u. a., dafs aus *Nickel*lösungen Chlor oder
Gegenwart von Alkalihydrat nicht immer das Sesqui-
O_3, sondern je nach der Menge des angewandten Broms
rs, der Temperatur und der Dauer des Siedens *Per-*
den Formeln Ni_3O_4 bis Ni_3O_5 ausfällen. Nach Cul-
das braune *Peroxyd*, welches Wasserstoffhyperoxyd in
hitze mit *Kobalt*lösungen in Gegenwart von Aetzkali
nicht die Formel Co_2O_3 des Sesquioxyds, sondern die
$o_{13}O_{19}$ etwa.

arnot[1]) berichtete über die Trennung von *Kobalt* und
ch der Oxydation in ammoniakalischer Lösung. Wenn
ammoniakalische Kobaltlösung mit Wasserstoffhyper-
der Kälte versetzt, so entsteht zunächst eine braune
welche bald in Purpurroth oder Rosa übergeht. Bei
t von viel Nickel ergiebt sich eine violettrothe Flüssig-
der Hitze erfolgt die Farbenwandlung in wenigen Mi-
an mufs aber in der Kälte beobachten, da zwar die
kel bewirkte Blaufärbung in der Hitze beständig ist,
Kobalt bewirkte Färbung aber stark an Intensität ab-
d sogar verschwinden kann. Dieses Verhalten der
e giebt ausgezeichnete Merkmale ab zur qualitativen
g des Kobalts. Wenn die oxydirte, ammoniakalische
ekocht wird, so bleibt sie anfangs klar, aber bei fort-
Sieden wird sie braunroth und trübe. Das anfangs
e Purpureokobaltsalz geht dabei in Luteokobaltsalz
i weiterem Erhitzen scheidet sich Kobaltsesquioxyd ab,
bscheidung ist keine vollständige. Aufserdem schliefst
rschlag etwas Nickel ein. Diese Methode kann somit
Trennung von Nickel und Kobalt dienen. Aetzkali
der oxydirten, kalten, ammoniakalischen Nickelsalz-
lls genügend Alkali angewandt wird, völlig das Nickel
lhydrat aus. Eine reine Lösung von Purpureokobalt-
t unter gleichen Verhältnissen klar. Aus oxydirten
von Kobalt- und Nickelsalzen fällt Aetzkali in Gegen-

---

pt. rend. 108, 741.

wart von Ammoniumsalzen kobalthaltiges Nickeloxydulhyd Bei wiederholter Umfällung wird der Niederschlag kobalt Bei der Oxydation der ammoniakalischen Lösungen mit B oder Hypochloriten ergiebt sich dasselbe Resultat bezüglich Ausfällung des Nickels aus der ammoniakalischen Flüssig mit Aetzkali.

R. Fischer [1]) besprach die Methoden zur Trennung *Nickel* und *Kobalt.* Zur raschen, annähernden Trennung k man nach Ihm die mit Aetzkali alkalisch gemachte Lösung der Metalle mit Wasserstoffhyperoxyd, wobei das Kobalt Kobaltoxyd, Co_2O_3, oxydirt wird. Die abgekühlte Lösung setzt man mit Jodkalium, dann mit Salzsäure und titrirt Natriumhyposulfit.

K. Kraufs [2]) theilte kritische Studien mit über die Trenn und Bestimmung von *Nickel* und *Kobalt.*

H. Baubigny's [3]) Untersuchungen über die Trennung *Kobalts* von *Nickel* mit Hülfe von Nitriten in saurer Lö sind auch in ein anderes Journal [4]) übergegangen. Nachzutr ist Folgendes. Da die käuflichen Nitrite in Folge ihrer stellungsweise häufig Blei enthalten, so können sie bei der T nung der obigen Metalle keine Anwendung finden. Ein von erhaltenes schwer lösliches, gemischtes *Nitrit* von *Nickel*, *Blei* *Kalium* ist wahrscheinlich kein einheitlicher Körper, sondern Gemenge, da seine Zusammensetzung je nach den Ausfällu bedingungen schwankt. Aufser Kobalt und Nickel können a andere Metalle unter Umständen durch Nitrite gefällt wer so z. B. *Kupfer*, nicht aber *Zink* und *Cadmium.*

Nach Demselben [5]) gelingt die Trennung von *Zink* *Kobalt* in essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ni indem stets mehr oder weniger Kobalt mit dem Zink niederf sofern nicht sehr wenig von ersterem zugegen ist. In verdün schwach schwefelsaurer Lösung gelingt die Trennung der bei

---

1) Chem. Centr. 1889a, 116 (Ausz.). — 2) Daselbst 1889b, 613 (Ausz. 3) JB. f. 1888, 2553. — 4) Ann. chim. phys. [6] 17, 103. — 5) Compt. r 108, 450.

ɔenfalls nur dann, wenn verhältnifsmäfsig wenig Kobalt
t. Handelt es sich daher um die Trennung von Kobalt
so wird man am besten das kobalthaltige Sulfid des
vieder in das Sulfat überführen und dieses abermals mit
asserstoff zerlegen. Derselbe behält sich vor, über eine
:ur Trennung des *Zinks* von *Nickel* und *Kobalt* zu be-
elche darauf beruht, dafs die Chlorüre von Nickel und
i der Siedetemperatur des Schwefels nicht destilliren,
lies bei Zinkchlorid möglich ist.

elbe[1]) fand, dafs man *Zink* aus seinen schwefel-
sungen völlig durch Schwefelwasserstoff abscheiden kann,
Menge der freien Säure nicht mehr als das Fünf- oder
der gebundenen beträgt. So werden z. B. 0,06 g Zink-
löst in 200 ccm Wasser, welches 0,27 g SO_3 enthält
so viel freie als gebundene Säure), fast vollständig in
len durch Schwefelwasserstoff zerlegt, indem nur 0,0015 g
unzersetzt bleiben. Aus essigsaurer Lösung wird das
t dann durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt,
freie Säure 20 bis 25 Proc. des Lösungsmittels erreicht.
fst sich eine Methode gründen, zur Trennung des *Zinks*
, *Kobalt*, *Mangan*, *Eisen*, *Chrom*, *Aluminium* u. s. w. Man
e Lösungen der Sulfate mit Essigsäure, leitet Schwefel-
f in der Kälte ein und läfst mehrere Stunden stehen.
ung des Nickels von Zink ist eine vollständige.

t und J. Schulze[2]) leiten zur Trennung von *Zink*
el Schwefelwasserstoff in eine stark bernsteinsaure
r beiden Metalle ein, wobei nur Schwefelzink ausfällt,
sung heifs oder kalt. Ein Ueberschufs an Schwefel-
f ist unschädlich. Schwefelnickel fällt hierbei nicht
ches auch das gegenseitige Mengenverhältnifs der beiden
i. Das Zink wird vollständig abgeschieden. Die An-
von Salzen in der bernsteinsauren Lösung beeinträchtigt
de in der Weise, dafs dann leicht Schwefelnickel mit
Um diesen Mifsstand zu vermeiden, scheidet man bei

---

t. rend. **108**, 236. — [2]) Ber. 1889, 3259.

Metall- oder Erzanalysen die beiden Metalle als Carbonate löst diese in Bernsteinsäure und führt nun die Trennung Schwefelwasserstoff aus.

A. Voigt[1]) bestimmt *Zink* mafsanalytisch durch Titri der ammoniakalischen Lösung mit Ferrocyankalium. Es w dabei in nachstehender Weise verfahren. *Zinkblende*, *Gal* *Zinkabfälle* u. s. w. werden in Salzsäure gelöst; man oxydirt dann mit etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, setzt nach der Menge des vorhandenen Eisens 5 bis 10 g weinsau Kalium hinzu, macht ganz schwach ammoniakalisch und f nun, ohne vorher zu filtriren, eine titrirte Ferrocyankaliumlösu hinzu. Sobald überschüssige Essigsäure mit einer Probe Flüssigkeit eine bleibende Blaufärbung erzeugt, ist der Endpu der Titrirung erreicht. Die Blaufärbung rührt von der Reac des in den zinkhaltigen Rohmaterialien enthaltenen Eisens Ferrocyankalium in saurer Flüssigkeit her. Die Ferrocyankaliu lösung mufs etwa 46 g des Salzes im Liter enthalten. Zu ih Stellung dient eine salzsaure Lösung von 12,461 g Zinkoxyd Liter. Bei jeder Titerstellung wird etwas Eisenchlorid hin gefügt. In Anwesenheit von viel *Mangan* giebt die Methode hohe Resultate. Blei bleibt unschädlich.

E. Jensch[2]) bemerkte, dafs bei der Bestimmung von Z in manganhaltigem *Flugstaube* dadurch Fehler entstehen, d das Schwefelalkali aus der durch Ammoniak von Eisen befrei Flüssigkeit neben Zink auch Mangan fällt. Selbst bei länge Stehen der ammoniakalischen Lösung an der Luft scheidet s nicht alles Mangan aus. Dagegen erfolgt eine vollständige F lung des letzteren bei Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd währ der Abscheidung des Eisenoxydes durch Ammoniak.

W. Minor[3]) hebt hervor, dafs man bei der Anwendung *Eisenoxydhydrat* als Indicator für die Titrirung des *Zinks* Schwefelnatrium vor Allem darauf zu achten habe, dafs je Hydrat frisch gefällt sei. Es könne alsdann die Endreaction sc

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 307. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 465, — [3]) Daselbst, S. 1566.

Tropfen der Sulfidlösung sehr deutlich erkannt werden, bei Gebrauch von vor einigen Tagen gefälltem Oxyd- der Regel 0,5 bis 1 ccm Schwefelnatriumlösung mehr ch seien. Man stellt das Eisenoxydhydrat am besten llen von reinem Eisenchlorid mit Ammoniak dar, da inen Eisenoxydsalzen (Chlorid oder Nitrat) erhaltenes rat ähnlich ungünstige Ergebnisse liefert, wie der vor Zeit hergestellte Körper. Ein richtig bereitetes, frisches von Eisenoxydhydrat eignet sich als Indicator bei der des Zinks mit Schwefelnatrium entschieden besser als r und selbst als Nitroprussidnatrium.

oldenhauer[1]) wendet zur Titrirung des *Zinks* in kalischer Lösung Ferrocyankalium ($^1/_{10}$-normal) an. Zur g des Endpunktes der Reaction dient Filtrirpapier, nit 4procentiger Kupfervitriollösung getränkt und dann et wurde. Man kann in der Kälte oder in der Hitze Im letzteren Falle verdunstet auf dem Papiere das k schneller, so dafs die Reaction rascher scharf zu er- st. Wenn neben Zink auch *Mangan* zugegen ist, so ist ch, zur Auflösung der Substanz Schwefelsäure zu ver- wobei auch etwa vorhandenes Blei abgeschieden wird. würde anderenfalls als Zink mitbestimmt werden. Das ird ammoniakalisch gemacht, der Niederschlag gewaschen, Schwefelsäure gelöst, nochmals gefällt, abfiltrirt, sowie ösung sofort mit Ferrocyankalium Zink und Mangan zu- titrirt. Ein anderer Theil der Lösung wird mit Schwefel- gesäuert, mit Zinkoxyd neutralisirt und heifs mit Kalium- nat titrirt, um das *Mangan* zu bestimmen und eine ihm ende Menge Zink von der als Zink bestimmten Gesammt- n Zink und Mangan abzuziehen. Auch Mangan läfst nt mit Ferrocyankalium titriren, sofern andere durch are Stoffe fehlen. In diesem Falle wird ein gemessenes ler $^1/_{10}$-normalen Ferrocyankaliumlösung mit Salmiak noniak versetzt und nun langsam die neutrale oder

---

[1]) m. Zeitg. 1889, 1220.

schwach saure Manganoxydulsalzlösung eingetröpfelt, bis auf dem Kupfervitriolpapiere eben keine Reaction mehr eintritt.

W. Minor[1]) machte Mittheilungen über die Bestimmung des *Zinks* im *Galmei*. Letzterer enthält neben kohlensaurem Zink wechselnde Mengen von kieselsaurem Zink und *Schwefelzink*. Um letzteres zu bestimmen, kocht man den Galmei mit verdünnter Natronlauge, welche das kieselsaure und kohlensaure Zink auflöst, nicht aber das Schwefelzink. Um das *kohlensaure Zink* zu bestimmen, kocht man den Galmei mit 50 procentiger Essigsäure aus, welche jenes Salz löst und das Silicat wie das Schwefelzink ungelöst läfst. Das *kieselsaure Zink* wird durch Berechnung (Differenz) gefunden.

G. Neumann[2]) fand, ebenso wie Bragard[3]), dafs die Trennung des *Zinks* von *Eisen* und *Nickel* in ameisensaurer Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff sehr gute Resultate liefert. Unter gleichen Versuchsbedingungen läfst sich auch eine quantitative Bestimmung des Zinks neben *Mangan* sehr leicht ausführen, und zwar bei den verschiedensten Mischungsverhältnissen der beiden Metalle. Der Niederschlag von Schwefelzink war fast immer frei von Mangan.

B. Platz[4]) löst zur Bestimmung des *Zinks* in *Eisenerzen* 5 g der letzteren in Salzsäure, verdampft nach Zusatz von 2 bis 3 ccm Salpetersäure zur Trockne, löst neuerdings, filtrirt, leitet bei 80 bis 100° in die stark saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein, um Kupfer, Arsen und Antimon auszufällen, das Eisenchlorid in das Chlorür überzuführen und gleichzeitig die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Ohne vorher filtrirt zu haben, versetzt man nun mit Essigsäure und essigsaurem Ammonium, fügt Ammoniak hinzu, bis der dadurch entstandene Niederschlag eine bleibende graue Farbe angenommen hat, sodann neuerdings Salzsäure, bis der Niederschlag wieder weifs geworden ist, und darauf Ammoniak bis zur dauernden lichtgrauen Färbung. Es wird nach dem Absitzenlassen filtrirt, mit essigsäure- und schwefel-

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1670. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 57. — [3]) JB. f. 1887, 2431. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 417 (Ausz.).

wasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, aus dem Filtrate der Schwefelwasserstoff verjagt, darauf das Zink mit kohlensaurem Natrium in der Siedehitze als basisches Carbonat gefällt, letzteres geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

E. F. Smith und L. K. Frankel[1]) studirten die Trennung von *Cadmium* und *Zink* auf elektrolytischem Wege. Cadmium wird durch den galvanischen Strom rascher und leichter aus seinen Verbindungen abgeschieden als Zink. Auch das letztere wird indessen aus der Lösung seines Doppelcyanides mit Kalium schon durch einen schwachen Strom abgeschieden, aber erst dann, wenn alles überschüssige Cyankalium zersetzt ist. Um jedoch Cadmium vom Zink in Cyankaliumlösung elektrolytisch vollständig zu trennen, müssen gewisse Bedingungen erfüllt werden, wie dies bei den Versuchen Derselben der Fall gewesen war, in welchen bei jeder Zersetzung 4,5 Cyankalium in den 200 ccm Flüssigkeit zugegen waren, und der Strom in der Minute 0,3 ccm Knallgas erzeugte. Die jedesmal vorhandenen 0,18 bis 0,24 g Cadmium wurden in der Kälte in 18 bis 23 Stunden völlig abgeschieden, ohne dafs merklich Zink mit niedergefallen wäre.

W. Minor[2]) löst zur Bestimmung des *Cadmiums* in dem bei der *Zinkfabrikation* abfallenden *Cadmiumstaube* 20 g des letzteren in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt das Filtrat auf ein Liter, mifst davon 50 ccm ab, verdünnt zu $^1/_2$ Liter, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser, löst wiederum in Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19, fällt neuerdings mit Schwefelwasserstoff, wiederholt noch dreimal die Lösung und Fällung, sammelt schliefslich auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 110° und wägt als Schwefelcadmium.

E. F. Smith und L. K. Frankel[3]) ist es ferner gelungen, *Cadmium* und *Kupfer* in Cyankaliumlösung elektrolytisch zu trennen. 200 ccm der Flüssigkeiten enthielten 5,5 g Cyankalium, der Strom lieferte 0,28 ccm Knallgas in der Minute, die völlige Abscheidung

---

[1]) Am. Chem. J. 11, 352; Chem. News 60, 9; Chem. Soc. Ind. J. 8, 639 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1376. — [3]) Chem. News 60, 102.

des Cadmiums, welches kupferfrei ausfiel, erforderte 16 bis 20 Stunden. — Wenn eine mit Rhodankalium versetzte Lösung eines *Mangan*salzes elektrolysirt wird, so fällt das Mangan am negativen Pole als graulichweifse Masse aus. Der Strom mufs ein schwacher sein. Das Metall oxydirt sich schnell, wodurch die elektrolytische Bestimmung desselben erschwert wird. *Nickel*, *Kobalt*, *Eisen* und mehrere andere *Metalle* werden in Gegenwart von Rhodankalium in der Kälte sehr schnell durch einen schwachen Strom abgeschieden.

J. H. Kastle[1]) trennt *Kupfer* von *Cadmium* durch Ausfällen des ersteren aus verdünnter schwach salzsaurer Lösung mit Eisen bei 80°. Im Filtrate weist Er das Cadmium mit Schwefelwasserstoff nach.

M. Yvon[2]) bestimmt *Blei* volumetrisch mit Ferrocyankalium. Die Lösung mufs frei von ungebundener Salpetersäure sein, oder letztere mufs mit kohlensaurem Natrium abgestumpft werden. Die Gegenwart freier Essigsäure ist unschädlich. Die Ferrocyankaliumlösung (10,201 g des krystallisirten Salzes in einem Liter) wird auf eine Lösung von Bleiacetat (15,987 g in einem Liter) oder Bleinitrat gestellt. Als Indicator dient Eisenchlorid. Man kann in der Hitze oder in der Kälte titriren. Die Anwesenheit von Zinnsäure ist unschädlich. Um das Blei in *Legirungen* mit Zinn zu bestimmen, behandelt man 0,5 bis 1 g der Probe mit verdünnter Salpetersäure, vermischt nach vollendeter Zersetzung mit Wasser zu 30 bis 40 ccm, versetzt mit Natronlauge, bis ein bleibender Niederschlag von Bleioxyd entsteht, löst diesen durch einige Tropfen Essigsäure, verdünnt auf 100 ccm und titrirt je 10 bis 20 ccm in der Kälte mit Ferrocyankalium.

W. Stahl[3]) mischt zur dokimastischen Bestimmung von *Blei* in Abgangsproducten 5 bis 10 g der letzteren mit 1 bis 2 g Silberpulver und giebt das Dreifache eines Gemenges von 10 Thln. Soda, 10 Thln. Potasche und 2 bis 3 Thln. Mehl, sowie genügend

---

1) Am. Chem. J. 11. 503. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 131 (Ausz.); Chem. Centr. 1889a, 144 (Ausz.). — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 398 (Ausz.); Chem. Centr. 1889b, 302 (Ausz.).

Borax hinzu. Das Gemenge wird mit vorstehendem Gemische oder mit Kochsalz bedeckt, sodann in einem Steinkohlen-Muffelofen mäfsig erhitzt, bis das Aufschäumen beendet ist, schliefslich 45 bis 60 Minuten hindurch stärker erhitzt, um die Metallkörner zu vereinigen. Das Mehrgewicht des Silberregulus gegenüber dem abgewogenen Silberpulver giebt den *Bleigehalt* der Probe an. Zur Bereitung des Silberpulvers reducirt man Chlorsilber mit verdünnter Salzsäure und reinem Zink, wäscht das Pulver mit heifser Salzsäure und Wasser, dann mit Ammoniak aus, darauf nochmals mit Wasser, schliefslich mit Alkohol und trocknet.

W. Feit [1]) hat über die Bestimmung des *Thalliums* und des *Quecksilbers* gearbeitet. — Die Methode zur Bestimmung des Thalliums ist auf die Gleichung begründet: $Tl_2(SO_4)_3 + 6KJ = 2TlJ + 3K_2SO_4 + 4J$. Das bei der Reaction der Thalliumoxydsalze mit Jodkalium in kalter, saurer Lösung frei werdende Jod wird in alkalischer Flüssigkeit mit arseniger Säure titrirt. Etwa vorhandenes Thalliumoxydul mufs vor der Behandlung mit Jodkalium durch Bromwasser in schwefelsaurer Lösung oxydirt werden. — Das Verfahren zur Ermittelung des Quecksilbers basirt auf der Einwirkung von arseniger Säure in siedender alkalischer Flüssigkeit auf Quecksilberoxyd- oder -oxydulsalze, welche nach folgenden Gleichungen verläuft: $2HgO + As_2O_3 = 2Hg + As_2O_5$ und $2Hg_2O + As_2O_3 = 4Hg + As_2O_5$, wonach in beiden Fällen metallisches Quecksilber und Arsensäure entstehen. Um das Oxydul in Oxyd überzuführen, genügt es, die zu untersuchende Flüssigkeit kurze Zeit mit überschüssiger Salpetersäure zu kochen. Die Gegenwart von Salpetersäure schadet nichts bei der Reaction in alkalischer Flüssigkeit mit arseniger Säure. Der angewendete Ueberschufs der letzteren wird mit Jodlösung bestimmt. Die Methode läfst sich nicht ohne Weiteres auf chlorhaltige Substanzen anwenden, sofern eine Oxydation mit Salpetersäure erforderlich ist, da alsdann das frei werdende Chlor mit der Natronlauge Salze der Sauerstoffsäuren des Chlors bildet, welche auf arsenige Säure oxydirend einwirken. Eine Entfernung des Chlors

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 314.

(und der Stickstoffoxyde) durch Eindampfen auf dem Wasserbade zieht Quecksilberverluste nach sich. In der quantitativen Analyse wird das Quecksilber häufig als Sulfid isolirt. Um das als Chlorür oder Sulfid vorliegende Quecksilber in obiger Weise bestimmen zu können, löst man die Substanzen in Salpetersäure resp. Königswasser, setzt überschüssiges Natriumdicarbonat hinzu und darauf Jodkalium bis zur Wiederauflösung des Quecksilberjodids. Die durch ausgeschiedenes Jod gelb gefärbte Flüssigkeit wird mittelst einiger Tropfen einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natrium oder auch arseniger Säure entfärbt, mit Stärkekleister versetzt und nun tropfenweise mit sehr verdünnter Jodlösung bis zur beginnenden Blaufärbung versetzt. Darauf folgt die obige Behandlung mit arseniger Säure in heifser, alkalischer Flüssigkeit u. s. w.

J. Preufser [1]) schrieb über die Bestimmung des *Wolframs* in *wolframreichen Legirungen*. Er röstet das gebeutelte Metallpulver (0,5 bis 1 g), wobei das Wolfram vollständig in Wolframsäure übergeht, verdampft es sodann einmal mit Königswasser und mehrmals mit Salzsäure zur Trockne, erwärmt im Luftbade auf etwa 120°, löst wiederum in Salzsäure und filtrirt nach mehrstündigem Stehen. Das auf dem Filter befindliche Gemisch von Wolfram- und Kieselsäure wird, nach dem Verbrennen des Filters, mit 3 bis 4 Thln. Soda etwa eine halbe Stunde lang über der Gebläseflamme geglüht, die Schmelze in Wasser gelöst, filtrirt, ein etwa bleibender unlöslicher Rückstand nochmals mit Soda geschmolzen u. s. w. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, wobei die Wolframsäure als weifses Hydrat gröfstentheils niederfällt, das nunmehrige Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, nach einigen Stunden filtrirt, mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Ammonium nachgewaschen und der Niederschlag unter Erwärmen in Ammoniak gelöst, wobei die Wolframsäure in Lösung geht und die Kieselsäure fast vollständig zurückbleibt. Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand bis zum constanten Gewichte ge-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 173.

h. bis reine, strohgelbe Wolframsäure zurückbleibt. Legirung *Zinn* enthält, so wird geröstet, mit Königs- dampft, auf 120° erhitzt, mit verdünnter Salpetersäure hen und mit dem Rückstande genau nach Donath und) verfahren, um die Zinnsäure von der Wolframsäure n, jedoch derart modificirt, dafs die obige Methode ung der Wolframsäure von Kieselsäure hinzugefügt

Tram[2]) wendet gegen die vorstehende Methode von zur Bestimmung des *Wolframs* ein, dafs bei der Analyse tiger, wolframhaltiger Materialien auch bei vorsichtigem der Wolframsäure mit Salzsäure aus dem Natriumsalze, erholtem Abdampfen der Filtrate, doch stets 3 bis 6 Proc. Abscheidung als Metawolframsäure sich entziehen. Am t man nicht mit Salzsäure, sondern mit Salpetersäure tze den gröfsten Theil der Wolframsäure aus. Der ag wird mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, ge- gewogen. Nach Entfernung der überschüssigen Säure Filtrate durch starkes Verdampfen wird dieses, sammt va entstandenen Niederschlage, mit salpetersaurem roxydul versetzt. Ist viel Metawolframsäure zugegen, t eine weifse Fällung. Ob nun eine solche auftrete , setzt man Ammoniak hinzu. Dabei nimmt der oben ltene Niederschlag eine grauschwarze Farbe an, resp. ine so gefärbte Fällung auf. Nach 12 Stunden wird rascht und als WO_3 gewogen. — Die Trennung der *äure* von der *Kieselsäure* durch Erwärmen des Salz- rschlages mit Ammoniakflüssigkeit liefert kein genaues weil etwas der gefällten, amorphen Kieselsäure in ht und durch Einwirkung des Lichtes auf die Wolfram- bläuliche, in Ammoniak fast unlösliche Verbindung Man wägt daher am besten Kieselsäure und Wolfram- mmen, schmilzt darauf mit Kaliumdisulfat, zieht die zuerst mit Wasser und sodann mit kohlensaurem Ammo-

. 1887, 2434. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 680 (Corresp.).

nium aus. Alle Wolframsäure geht hierbei in Lösung, während die Kieselsäure zurückbleibt.

A. Ziegler[1]) bemerkt zu dem Verfahren von J. Preufser[2]) für die Bestimmung des *Wolframs* im metallischen Wolfram Folgendes. Das Rösten des Metalles kann nicht wohl direct im Platintiegel geschehen, was auch aus Preufser's Vorschrift hervorgeht, da Wolfram das Platin angreift. Auf Porcellan läfst Wolfram Flecke zurück, welche Fehler bedingen. Dagegen läfst sich das Rösten des Metalles in etwa $^3/_4$ Stunden ausführen, wenn man dasselbe ($^1/_2$ g) in feinem Pulver in einen Platintiegel einträgt, der entwässertes Ammoniumnitrat enthält, und nun erhitzt, bis alles Ammoniumsalz verdampft ist. Das auf diese Weise oberflächlich oxydirte Metall läfst sich ohne Gefahr für das Resultat oder für den Platintiegel über dem Bunsen'schen Brenner rasch und vollständig oxydiren.

B. Setlik[3]) verfährt in folgender Weise zur technischen Analyse des *Wolframits*. Vom fein gepulverten und bei 110° getrockneten Pulver werden 3 bis 5 g mit 3 bis 4 Thln. Soda zwei Stunden lang geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser völlig ausgelaugt, das Filtrat mit Salzsäure eine halbe Stunde lang gekocht, die Fällung abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Dabei verbrennt man das Filter getrennt mit salpetersaurem Ammonium. Die gewogene Masse wird zur Verflüchtigung der *Kieselsäure* mit Flufssäure erhitzt, später abermals geglüht und gewogen. Was zurückbleibt, besteht aus *Wolframsäure*, WO_3, und *Zinnsäure*. Zur Bestimmung der letzteren schmilzt man das Gemenge mit Cyankalium eine halbe Stunde lang, zieht mit Wasser aus und löst das hinterbleibende Zinn mit Ferrisulfatlösung, um das entstehende Ferrosulfat mit übermangansaurem Kalium zu titriren. Der *Mangan*- und *Eisengehalt* des Minerales findet sich im unlöslichen Theile der Sodaschmelze. Letzterer wird in Salzsäure gelöst, in einem Theile dieser Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Zink reducirt und nun das Ferrosulfat

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1060; Dingl. pol. J. 274, 513. — [2]) Dieser JB., S. 2412. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1474.

rmangansaurem Kalium titrirt. Einen anderen Theil der fällt man mit Soda, oxydirt den Niederschlag mit Chlor- ischt ihn, löst ihn in einer Auflösung von Ferrosulfat annten Titer und titrirt das überschüssige Ferrosulfat

Haushofer[1]) erhitzt behufs des mikroskopischen Nach- on *Tantal* und *Niob* eine Probe der Substanz in einer e 30 bis 40 Secunden im heifsesten Theile der Bunsen- amme, löst die Masse auf einem Objectträger in einigen Wasser und läfst verdunsten. Sind gröfsere Mengen von ure zugegen, so scheiden sich scharf ausgebildete hexa- Tafeln von tantalsaurem Natrium aus. Es entstehen ale Prismen von niobsaurem Natrium, wenn viel Niob- gegen ist. Wird die trockene Masse durch Salzsäure so scheiden sich Tantal- und Niobsäure als krümelige, dem Glase haftende Masse ab. Nach dem Waschen der- lem Lösen in Natronlauge (1:8) und gelindem Erwärmen n beim Erkalten hexagonale Tafeln. Tantal- und niob- Mineralien, bei welchen die erste Probe versagte, gaben zweiten Krystalle. *Euxenit*, *Dysanalyt* und *Woehlerit* eine der beiden Proben. Eine andere einfache Methode uchung von Tantal und Niob ist folgende. Man kocht 2 g des feinen Mineralpulvers mit 0,8 ccm concentrirter säure, wobei *Euxenit*, *Fergusonit*, *Pyrochlor*, *Polykras pit* leicht und völlig in Lösung gehen, während *Columbit*, *yt* und *Aeschynit* nur theilweise zersetzt werden, giefst öslichen Rückstande ab, verdünnt auf 2 bis 3 ccm und nig Zinkstaub hinzu. In Gegenwart von Tantal und nmt die Flüssigkeit nach wenigen Minuten eine lebhaft laue Farbe an, welche allmählich durch Olivengrün in der Tintenfarbe übergeht. 2 mg Euxenit gaben die Reac- n sehr deutlich.

nigès[2]) verfährt zum Nachweise von *Kupfersalzen* fol-

---

m. Centr. 1889b, 62 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889,); Compt. rend. 108, 568 (Ausz.).

gendermaſsen. Er mischt 2 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Bromkalium mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure, schüttelt und setzt 2 bis 3 Tropfen der zu prüfenden Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Kupfer, selbst in Spuren, wird das Gemisch roth. Wasser zerstört diese Färbung wieder.

F. Johnson [1]) löst zur Bestimmung von *Kupfer* das betreffende *Erz* in einer geeigneten Säure, verjagt deren Ueberschuſs zum gröſsten Theile, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit Rhodanammonium und Zinnchlorür bis zur Entfärbung, wäscht das Kupferrhodanür einmal mit 1 procentiger Salzsäure, löst es in einem Gemische von 1 Thl. Salpetersäure, 1 Thl. Salzsäure und 4 Thln. Wasser, setzt nach dem Verschwinden der rothen Dämpfe Ammoniak hinzu und titrirt mit Cyankalium. Die Lösung des letzteren ist auf eine Menge Kupfer eingestellt, welche in gleicher Weise wie das Erz gelöst und behandelt wird. Die Lösung des Kupferrhodanürs kann auch mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung elektrolysirt werden. Man kann ferner das Rhodanür mit Ferrisulfatlösung behandeln, worin es sich löst, die Lösung mit Schwefelsäure ansäuern und mit Kaliumpermanganat titriren, wobei man von letzterem so lange zusetzt, bis die rothe Farbe der Lösung verschwindet und in die blaue des Kupfersulfates übergeht. Bei dem Zusatze des übermangansauren Kaliums tritt Blausäure auf.

W. F. Brugman [2]) besprach die Bestimmung von *Kupfer* mit Hülfe von Cyankalium. Die Gegenwart von *Eisen* ist ohne Einfluſs auf die Resultate. Man darf dasselbe nicht in Form von Eisenoxyd abfiltriren, da letzteres hartnäckig Kupfer zurückhält. *Arsen* fällt als Arsensäure mit dem Eisenoxyd nieder. *Antimon* bleibt beim Auflösen der Probe mit Salpetersäure als Antimonsäure zurück. *Blei* wird zusammen mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Dagegen wirken *Zink*, *Nickel*, *Silber* und *Kobalt* nachtheilig auf die Bestimmung ein, weshalb sie unbedingt zu entfernen sind. Zu diesem Ende löst Derselbe 1 bis

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 603. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 521 (Ausz.).

3 g der Probe in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure, verdampft mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zum Auftreten weiſser Dämpfe, löst nach dem Erkalten in 50 ccm Wasser und fällt das Silber durch etwas Salzsäure aus. Das auf 100 bis 300 ccm gebrachte Filtrat wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, ihm 2 bis 4 g festes unterschwefelsaures Natrium hinzugefügt, 10 Minuten gekocht, das ausgefallene Kupfersulfür abfiltrirt, gewaschen, geröstet, in 5 ccm heiſser Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht, ammoniakalisch gemacht und nun mit Cyankalium titrirt. Bei der Titerstellung ist genau die gleiche Menge Ammoniak, Säure und Wasser anzuwenden.

G. E. R. Ellis [1]) bemerkte zur Titrirung von *Kupfer* in ammoniakalischer Lösung mit Cyankalium [2]), daſs ein Gehalt bis zu 4 Proc. *Zink* die Resultate nur wenig beeinfluſste. Gröſsere Mengen des letzteren sind abzuscheiden.

M. Haupt [3]) gründet ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des *Kupfers* durch Maſsanalyse darauf, daſs Kupferoxydsalzlösungen mit Jodkalium gemäſs der Gleichung reagiren: $2\,CuSO_4 + 4\,KJ = Cu_2J_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,J$. Man fügt zu der Kupferlösung (1:100 etwa) Jodkalium, sodann Stärkekleister und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normalhyposulfitlösung. Wenn eine *Legirung* von Kupfer, Zinn, Zink und Blei vorliegt, so wird dieselbe (1 bis 2 g) in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt, von der letzteren hiernach ein gemessenes Volumen klar abgehoben, mit kohlensaurem Calcium fast neutralisirt, mit Jodkalium versetzt und sodann wie oben mit Natriumhyposulfit titrirt. Ist Nickel zugegen, so löst man die Legirung in Königswasser, verdampft den Säureüberschuſs, löst die Chloride in etwa 50 ccm Wasser, setzt Weinstein hinzu, erwärmt und trägt nach und nach alkoholische Kalilauge ein, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Wenn man nunmehr mit Traubenzucker kocht, so fällt das

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 686. — [2]) Siehe Brugman, diesen JB. S. 2416. — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 703 (Ausz.).

Kupfer als Oxydul nieder. Dasselbe wird abfiltrirt, in heifser verdünnter Salpetersäure gelöst und alsdann wie oben in neutraler Lösung mit Hülfe von Jodkalium bestimmt. Sofern Eisen zugegen sein sollte, wird das Kupfer zunächst durch Zink und Platin abgeschieden.

C. Holthof [1]) erörterte die Bestimmung des *Kupfers* durch Ueberführung des Sulfids in das Oxyd.

P. Dewey [2]) besprach die Bestimmung von *Kupferoxydul* im metallischen *Kupfer* mit Silbernitrat. Wenn man oxydulhaltiges Kupfer in der Kälte mit neutraler Silbernitratlösung behandelt, so geht das gesammte Oxydul in unlösliches basisches Nitrat über.

W. Stahl [3]) verfährt bei der Bestimmung des *Kupfers* in *manganhaltigen Geschicken* mittelst Natriumsulfid in folgender Weise. Um das Mangan zu entfernen, versetzt Er die möglichst eingeengte, aber noch stark salpetersaure Lösung in der Siedehitze mit chlorsaurem Kalium, bis keine gelblichgrünen Dämpfe mehr auftreten, kocht kurze Zeit, verdünnt etwas, macht stark ammoniakalisch und titrirt das Filtrat, welches nunmehr manganfrei ist, mit Schwefelnatrium. War der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag beträchtlich, so wird derselbe wieder in Königswasser gelöst, die Fällung mit Ammoniak wiederholt und das neue Filtrat mit dem ersteren vereinigt.

C. Reinhardt [4]) löst behufs der Bestimmung von *Kupfer* in *Eisen* und *Stahl* 10 g der letzteren in 100 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19, setzt Kaliumchlorat hinzu, verdunstet auf etwa 50 ccm, verdünnt, versetzt das Filtrat siedend mit Natriumhypophosphitlösung, fällt mit Schwefelwasserstoff, wäscht das Schwefelkupfer mit siedendem Wasser aus, trocknet das Filter rasch, röstet den Niederschlag und wägt das erhaltene Kupferoxyd.

L. Perroni [5]) bestimmt das *Kupfer* in *Legirungen* mit

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 680. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 189 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 134 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889b, 813 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1889, 704. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 417 (Ausz.); Chem. Centr. 1889b, 61 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1889b, 379 (Ausz.).

Invertzucker. Als Titerflüssigkeit dient eine Lösung,
40 g Invertzucker im Liter enthält. Dieselbe wird durch
on 5,453 g reiner Saccharose in 700 ccm heifsem Wasser,
100 ccm 1/5 Normalsalzsäure, halbstündiges Erhitzen
Neutralisiren mit Natronlauge und Auffüllen zu einem
estellt. Behufs der Conservirung werden ihr vor dem
0,01 g Salicylsäure einverleibt. 1 ccm dieser Lösung
unter den von Perroni eingehaltenen Concentrations-
en 0,01 g Kupfer, welches aus alkalischer weinsaurer
ducirt wird. Von den zu untersuchenden Legirungen
etwa 1 g Kupfer enthaltende Menge in wenig über-
, heifser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 gelöst,
Verdünnen abermals gekocht und auf 100 ccm ge-
on dieser Flüssigkeit werden 20, 40 oder 50 ccm mit
rocentigen Natronlauge neutralisirt, sowie mit einem
olumen einer Lösung von 200 g Seignettesalz und 70 g
im Liter versetzt. Man fügt zu abgemessenen Volu-
Flüssigkeit das dreifache Volumen Wasser, erhitzt zum
setzt Invertzuckerlösung bis zur Entfärbung hinzu, indem
sonst durchaus an die von Soxhlet[1]) für die Fehling-
kertitrirungen gegebenen Vorsichtsmafsregeln hält.

cchini[2]) berichtete über die Analyse des im *Weinbau*
npfung der *Peronospora* zu verwendenden *Kupfer-*
Die von Ihm zu diesem Zwecke empfohlene volume-
thode gründet sich auf die Wirkung einer Lösung von
posulfit und Rhodankalium; ersteres reducirt das Kupfer-
Oxydul, letzteres fällt das Kupferoxydul aus. Im Fil-
der Ueberschufs an unterschwefligsaurem Natrium mit
titrirt. Von Demselben ist nachgewiesen worden, dafs
ium die Reduction des Kupferoxyds nicht beeinflufst,
xydirte Menge von Hyposulfit dem vorhandenen Kupfer-
ortional ist und dafs Rhodankalium auf die Oxyda-
Thiosulfates durch Jod ohne Einflufs bleibt. Was die
hen Flüssigkeiten anlangt, so enthält die normale

1878, 1075; f. 1880, 1011 f. — [2]) Staz. sperim. agrar. 16, 88 (Ausz.).

Kupferlösung 4 g reines krystallisirtes Kupfersulfat in 100 ccm die Titrirflüssigkeit 19,878 g Natriumhyposulfit und 8 g Rhodan kalium im Liter, die Jodlösung 5,089 g Jod im Liter. Von Ve unreinigungen kommen im käuflichen Kupfervitriol am häufig sten die Sulfate von Eisen, Magnesium und Zink vor, von welche nur das Eisensalz vor der Titrirung entfernt werden muſ Letztere wird in folgender Weise ausgeführt. Zunächst titri man 60 ccm der Hyposulfit-Rhodanatlösung mit der Jodlösun Darauf versetzt man andere 60 ccm der ersteren Flüssigkeit m 25 ccm der Kupfersulfatlösung von bekanntem Gehalte, schütte um, bringt das Ganze auf 110 ccm, filtrirt und titrirt 100 cc des Filtrates mit der Jodlösung. Die verbrauchten Cubikcent meter der letzteren werden mit 1,1 multiplicirt und darauf vo dem directen Verbrauche an Jodlösung für 60 ccm der Hyp sulfit-Rhodanatlösung abgezogen, um das einem Gramme reine Kupfervitriols entsprechende Volumen der Jodlösung zu finde In identischer Weise wiederholt man den Versuch mit der Au lösung des zu prüfenden Kupfervitriols und berechnet darauf de Reingehalt des letzteren. Sofern der zu untersuchende Kupfe vitriol Eisen enthalten sollte, wird dieses mit Ammoniak gefäl der Niederschlag gewaschen und das Filtrat mit verdünnt Schwefelsäure abgestumpft.

Finkener[1]) besprach die Trennung von *Kupfer* und *Antimo* Wenn man aus einer Antimon enthaltenden salpetersauren Lösun von Kupfer dieses als Jodür durch Jodkalium und schwefli Säure abscheidet, so enthält der Niederschlag auch da Antimon, wenn zuvor Weinsäure zugesetzt worden war. Ha man dagegen vorher eine hinreichende Menge Fluorkalium ei gebracht, so fällt kein Antimon mit dem Kupferjodür nieder. B kanntlich bleibt beim Fällen einer neutralen oder schwach alk lischen Kupfersalzlösung mit überschüssigem Schwefelammoniu etwas Kupfersulfid gelöst. Wird indeſs eine stark alkalisc Kupferlösung mit nur so viel Schwefelwasserstoff versetzt, da dieser zwar mehr als ausreichend ist, um das Kupfer zu fälle

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 733 (Ausz.).

· einen kleinen Theil des Ammoniaks in Schwefelammo-
rwandeln kann, so fällt in der Wärme alles Kupfer
Bei Gegenwart von Weinsäure ist das Resultat dasselbe.
weinsäurehaltigen, stark ammoniakalischen Lösung von
bringt wenig Schwefelwasserstoff einen Niederschlag
venn sie Antimontrichlorid enthält, nicht aber, wenn es
das Pentachlorid handelt.

'. Smith und L. K. Frankel[1]) wendet die Elektrolyse
nung von *Quecksilber* und *Kupfer* an. *Quecksilber* wird
en Lösungen in Gegenwart von viel Cyankalium schon
inen schwachen Strom vollständig in Kügelchen abge-
, *Kupfer* dagegen erst dann gefällt, wenn bereits alles
um zersetzt ist. Bei Gegenwart von *Kupfer* bleibt bis
oc. der Totalmenge des Quecksilbers gelöst, vor Allem,
el Kupfer zugegen ist. *Silber* wird ebenfalls aus seiner
in Cyankalium vollständig gefällt, aber nur wenn kein
ugegen ist. Hier ist der Fehler noch gröfser als beim
per.

lein[2]) kehrt zum Nachweise von *Quecksilber* die Me-
n Nefsler[3]) zur Auffindung des Ammoniaks um. Man
die betreffende wässerige oder saure Lösung mit etwas
m, Natronlauge und Chlorammonium. Vom Jodkalium
nur wenig anwenden, da sich sonst das entstandene
rcuriammoniumjodid wieder lösen würde. Wenn bei der
keine Trübung oder Fällung entsteht, so ist weniger als
ecksilber vorhanden. Die Methode kann zur Aufsuchung
ksilbers im *Harne* und *Blute* dienen. Es werden als-
organischen Stoffe zuvor mit chlorsaurem Kalium und
zerstört.

'ohnstone[4]) gründet eine schnell ausführbare und
lethode zur Entdeckung von *Quecksilber* in *Mineralien*
Thatsache, dafs Jod Quecksilber in das rothe Jodid
. Er erhitzt das Mineral mit 3 Thln. eines Gemisches

. Chem. J. 11, 264. — [2]) Arch. Pharm. [3] 27, 73. — [3]) JB. f.
vgl. auch JB. f. 1868, 868. — [4]) Chem. News 59, 221.

gleicher Theile Natrium- und Kaliumcarbonat in einem unten geschlossenen Glasröhrchen, wobei in Gegenwart von Quecksilber ein Spiegel von letzterem entsteht oder auch Tröpfchen des Metalles sich in den oberen Theilen des Röhrchens absetzen. Wenn wenig Quecksilber vorhanden ist oder neben diesem andere Metalle sich absetzen, so ist die Erkennung des Quecksilbers unmöglich. In diesem Falle empfiehlt es sich, nach dem Erhitzen in das Röhrchen zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure und sofort darauf einen Tropfen ziemlich concentrirter Jodkaliumlösung zu gieſsen. Wenn Quecksilber zugegen ist, so werden die Wände des Röhrchens sofort roth werden. Antimon giebt unter diesen Umständen eine bräunliche Färbung, welche an der Luft bald in Gelb übergeht, Arsen eine Gelbfärbung. Wenn man das geschlossene Ende des Röhrchens erhitzt, so wird das Arsentrijodid rasch zersetzt, wobei sich freies Arsen als grauliche Masse abscheidet. Das Antimontrijodid wird alsdann ebenfalls schnell zersetzt, viel weniger rasch das Quecksilberjodid. Um sehr geringe Mengen von Quecksilber zu entdecken, erhitzt man in gewohnter Weise mit Natrium-Kaliumcarbonat wenige Minuten hindurch, indem man in das Röhrchen bis dicht über der zu erhitzenden Masse ein dünnes Goldblech einführt. Wenn Quecksilber zugegen ist, so wird sich dieses auf dem Golde niederschlagen unter Bildung eines weiſslichen Amalgams. Man betupft nun das Goldblech mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure und fügt sofort einen Tropfen Jodkaliumlösung hinzu. Bei Gegenwart von Quecksilber bildet sich augenblicklich rothes Quecksilberjodid.

E. Dieterich[1]) verfährt folgendermaſsen zur Bestimmung des *Quecksilbers* in der *grauen Salbe.* Er löst 1 g der letzteren durch Erwärmen mit 60 g Aether, 5 g Spiritus und 5 bis 8 Tropfen Salzsäure, gieſst vom metallischen Quecksilber ab, wäscht dieses nach (zuletzt mit Aether), trocknet es bei 30 bis 40° und wägt. — Unger[2]) verseift zum gleichen Zwecke 10 g Salbe mit 50 ccm alkoholischer Normalkalilauge, setzt etwas heiſses Wasser hinzu

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 749 (Ausz.). — [2]) Daselbst.

und titrirt mit Normalsalzsäure zurück. 10 g von reinem Fett und Talg würden im Mittel 35 ccm, von 33 1/3 procentiger Quecksilbersalbe etwa 23 ccm Normalkalilauge verbrauchen. Man kann ferner das bei den obigen Operationen abgeschiedene Quecksilber wägen.

A. Johnstone[1]) gab eine nach Ihm neue, leichte, schnell ausführbare und sichere Methode an zur Entdeckung von *Zinn* in *Mineralien*. Während zur Erhaltung des Metallkornes in der reducirenden Löthrohrflamme auf Holzkohle bei der Untersuchung der meisten zinnhaltigen Mineralien die Anwendung von kohlensaurem Natrium-Kalium als Flufsmittel ausreicht, empfiehlt es sich in gewissen Fällen, etwas Borax oder Cyankalium anzuwenden. Aufserdem ist es rathsam, nach dem Glühen die Masse nebst einem Theile der umschliefsenden Kohle in einem Mörser zu verreiben und zu schlämmen, wobei das Metall theils am Boden des Mörsers, theils am Pistill haften bleibt. Um festzustellen, dafs wirklich Zinn vorliegt, giefst man in den Mörser zwei bis drei Tropfen kochender concentrirter Salzsäure und darauf einen Tropfen einer ziemlich starken Auflösung von Goldchlorid. Wenn der Boden der Reibschale nach eine Minute währendem Umschwenken eine deutlich purpurrothe Farbe annimmt, so ist Zinn zugegen.

P. T. Austen[2]) macht darauf aufmerksam, dafs *Silber* unter Umständen der Auffindung entgehen kann, wenn man es nur mittelst seiner Fällbarkeit durch Salzsäure aufsucht. Wenn man concentrirte Salzsäure einer 10 procentigen Silbernitratlösung zusetzt, bis alles Silber gefällt ist, darauf überschüssige starke Ammoniaklösung hinzufügt, um alles Chlorsilber zu lösen, und nun abermals Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugiebt, so resultirt eine Lösung von Chlorsilber-Chlorammonium, welche durch Salzsäure nicht gefällt wird. Wasser erzeugt darin einen Niederschlag, welchen Salzsäure wieder auflöst.

A. Johnstone[3]) gab eine Methode an, um metallisches *Silber* neben Blei aufzufinden, z. B. in silberhaltigem *Blei*. Wenn man ein *Mineral*, welches beide Metalle enthält, vor dem Löth-

[1]) Chem. News 60, 271. — [2]) Am. Chem. J. 11, 286. — [3]) Chem. News 60, 309.

rohr unter Anwendung von kohlensaurem Natrium-Kalium als Flufsmittel auf Holzkohle reducirt, so resultirt als Metallkorn eine Legierung von Blei und Silber. Um die Anwesenheit des letzteren nachzuweisen, löst man die Körner in mäfsig concentrirter Salpetersäure, neutralisirt nahezu mit Soda und läfst in der Flüssigkeit einen Kupfer- nebst einem Zinkstreifen einige Zeit lang verweilen. Auf letzterem schlägt sich das Blei, auf ersterem das Silber nieder. Wenn man den Kupferstreifen später mit ziemlich starker Salpetersäure betupft und bald danach einen Tropfen Kaliumchromatlösung hinzufügt oder denselben für einen Augenblick in mäfsig starke Salpetersäure und darauf in Kaliumchromatlösung taucht, so deutet die sofortige Bildung einer rothbraunen Masse auf dem Streifen die Gegenwart von Silber in dem untersuchten Minerale an.

A. Carnot[1]) bestimmt *Silber*, *Quecksilber* und *Thallium*, mafsanalytisch mit Jodkalium. Die Methode basirt auf der Unlöslichkeit von Jodsilber und Quecksilberjodid, sowie auf der geringen Löslichkeit des Thalliumjodids in salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten. Zur Bestimmung des Quecksilbers wird die stark salpetersaure Lösung der Oxydsalze des letzteren so lange mit titrirter Jodkaliumlösung versetzt, bis alles Quecksilber gefällt ist und die als Indicator dienende Stärke gebläut wird. Die verwendete Salpetersäure mufs etwas salpetrige Säure enthalten. Die Methode ist nicht verwendbar bei Gegenwart von freier Salzsäure und von viel Chloriden. Bei der Titrirung des Silbers setzt man die Jodkaliumlösung bis zur Blaufärbung hinzu und titrirt dann mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalte bis zur Entfärbung zurück. Die Bestimmung des Thalliums ist weniger genau, da sein Jodid nicht ganz unlöslich ist.

P. Charpentier[2]) hat festzustellen versucht, in welcher Weise Abweichungen von den einzelnen, für die Cupellationsprobe des *Goldes* in Gegenwart von Silber und Blei, unter nachfolgender Behandlung der Legirung mit Salpetersäure, vorgeschriebenen Operationen die Genauigkeit der Resultate beeinflufsen können.

---

[1]) Compt. rend. 109, 177. — [2]) Daselbst 108, 612.

nung und Bestimmung organischer Substanzen.

kel[1]) hat eingehende Mittheilungen gemacht über die tionen der *organischen Verbindungen der aromatischen*

ir[2]) schlug die Anwendung der Elektricität für die *nalyse organischer Substanzen* vor.

encki[3]) fand im für die *Elementaranalyse organischer* dienenden *Kupferoxyd* zuweilen kohlensaures Calcium omsauren Blei Bleioxyd (bis zu 13,3 Proc.).

u[4]) hat das gebräuchliche Verbrennungsverfahren bei *taranalyse organischer Substanzen* abgeändert. Statt n Kupferoxydes wendet Er oxydirtes Kupferdrahtnetz eine besondere Vorrichtung wird es ermöglicht, das welches die zu verbrennende Substanz enthält, inner- erbrennungsröhre zu verschieben.

chardt[5]) verfährt bei der *Elementaranalyse flüssiger*, *Substanzen* in folgender Weise. Ist die Substanz leicht wägt Er dieselbe in einem Röhrchen ab, welches zur Kupferoxyd angefüllt ist, füllt darauf das Röhrchen pferoxyd an, legt es in das Platinschiffchen, auf dessen etwas Kupferoxyd befindet, und schreitet nunmehr zur g im Sauerstoffstrome. Schwer flüchtige Flüssigkeiten direct aus einem gewogenen Röhrchen in das theil- Kupferoxyd angefüllte Schiffchen tröpfeln lassen und Röhrchen zurückwägen. Die Substanz darf nicht ch sein.

ngemann[6]) hat Untersuchungen angestellt über die bei der *Elementaranalyse* vieler *organischer*, *stickstoff- bstanzen* mit Kupferoxyd entstehenden *Stickstoffoxyds*.

---

r. anal. Chem. 1889, 244 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 624 (Ausz.). h. Chem. 10, 233. — [4]) Daselbst, S. 357; Wien. Akad. Ber. . — [5]) Arch. Pharm. [3] 27, 640. — [6]) Ber. 1889, 3064.

C. Gehrenbeck [1]) hat eine Methode angegeben zur gleichzeitigen Bestimmung von *Wasserstoff* und *Stickstoff* in *organischen Substanzen*. Die Verbrennung geschieht in einem beiderseits offenen, wie üblich beschickten Glasrohre unter Anwendung von Kupferoxyd oder chromsaurem Blei. Der hintere Theil des Rohres trägt einen Stopfen mit einem Zweiwegehahn. Letzterer communicirt einerseits mit einem Trockenapparate für Luft und Sauerstoff, andererseits mit dem Trockenapparate für den Kohlensäuregenerator. Das vordere Ende des Rohres trägt das gewogene Chlorcalciumrohr, aus welchem der Stickstoff in ein Meſsrohr übertritt. Behufs Ausführung der Verbrennung füllt man zunächst den ganzen Apparat mit Kohlensäure, führt darauf die Stickstoffbestimmung wie üblich aus, entfernt alsdann den Kohlensäureentwickler und das Meſsrohr für den Stickstoff, leitet nunmehr zuerst Sauerstoff, sodann Luft durch den Apparat, wägt darauf das Chlorcalciumrohr und berechnet aus dessen Gewichtszunahme den Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz. Die Methode gab gute Resultate bei Harnstoff, Acetanilid, p-Mononitrozimmtaldehyd, m-Mononitrobenzoësäure, Monobrom-m-dinitrobenzol etc.

C. v. Than [2]) verwendet die Methode von Bunsen zur *Gasanalyse* auch für die Dämpfe *organischer Körper*. Dabei wird eine gewogene Menge der flüssigen Substanz im Vacuum eines sehr langen Eudiometers verdampft und die Dämpfe, wenn sie sich dem Gaszustande nähern, wie Gase verbrannt. Beim Verpuffen von *Schwefelkohlenstoff* mit Sauerstoff tritt neben Kohlensäure und schwefliger Säure stets auch Schwefelsäureanhydrid auf, dessen Menge wechselt. Auch *Aether* wurde von Demselben dieser Methode unterworfen.

Ch. W. Marsh [3]) bedient sich zum Nachweise von *Chlor*, *Brom*, *Jod* und *Schwefel* in *organischen Verbindungen* des Zinkstaubes, mit welchem Er letztere erhitzt. Die Masse wird sodann mit Wasser ausgelaugt und die Lösung auf jene Elemente geprüft.

R. T. Plimpton [4]) erhitzt *organische Substanzen* behufs der

---

[1]) Ber. 1889, 1694. — [2]) Daselbst (Ausz.), S. 171. — [3]) Am. Chem. J. 11, 240; Chem. News 59, 281. — [4]) Rep. Br. Assoc. 1888, 669.

Bestimmung der *Halogene* und des *Schwefels* vorsichtig mit Hülfe eines Bunsenbrenners und saugt die gasförmigen Producte durch Natronlauge. Flüchtige Körper tröpfelt man aus einem gewogenen Stöpselröhrchen in einen gläsernen Bunsenbrenner von geeigneter Form, wobei die Substanz in dem Strome von Gas und Luft allmählich verdampft und so in die Flamme gelangt. Die Verdampfung wird, je nach Erfordernifs, unterstützt oder verzögert durch Erhitzung oder Abkühlung des Rohres des Brenners. Nicht flüchtige Stoffe werden in einem hohlen Dochte von Platingaze abgewogen, welchen man im Inneren des Brennerrohres höher oder niedriger anbringen und so allmählich in die Flamme einführen kann. Bei der Schwefelbestimmung wendet man am besten eine Wasserstoffflamme an.

W. M. Burton[1]) verwendet zur Bestimmung des *Schwefels* in *organischen Substanzen* eine Abänderung der Methode von Sauer[2]). Man leitet die gasförmigen Producte der Verbrennung durch ein gemessenes Volum titrirter Lauge, wobei alle Schwefelsäure und schweflige Säure absorbirt wird, titrirt sodann unter Anwendung von Tropäolin 00 das freie und das kohlensaure Kalium zurück. Da jener Indicator von Kohlensäure nicht beeinflufst wird, so läfst sich in der beschriebenen Weise der Schwefel genau bestimmen, da jedem Cubikcentimeter der durch die Verbrennungsgase neutralisirten Normallauge 16 mg Schwefel entsprechen, sei letzterer zu schwefliger Säure oder zu Schwefelsäure oxydirt worden. Während der Verbrennung wird durch eine von Demselben beschriebene *Vorrichtung* eine geringe Druckverminderung hergestellt.

L. Prunier[3]) erhitzt *organische Substanzen* zur gleichzeitigen Bestimmung von *Schwefel* und *Kohlenstoff* in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohre mit 80 bis 100 Thln. Kaliumpermanganat in derselben Weise, wie die Elementaranalysen mit Kupferoxyd ausgeführt werden. Die Verbrennungsgase treten in eine Permanganatlösung ein und schliefslich in Barytwasser. Letzteres

---

[1]) Am. Chem. J. 11, 472. — [2]) JB. f. 1873, 908. — [3]) Compt. rend. 109, 904.

darf nicht getrübt werden. Der Schwefel befindet sich lediglich im Verbrennungsrohre, der Kohlenstoff in diesem und in der Permanganatlösung. Nach Beendigung der Verbrennung wird der Inhalt der Röhre mit Wasser ausgezogen und in der Hälfte des Filtrates, nach dem Ansäuern, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. Der Kohlenstoff wird durch fortgesetztes Kochen der Lösung und des Niederschlages von Manganoxyden mit Schwefelsäure, sowie Auffangen der entstehenden Kohlensäure bestimmt. Die Lösung und der Niederschlag werden getrennt verarbeitet, da erstere nur der Hälfte, letzterer aber der Gesammtmenge der angewandten Substanzmenge entspricht.

Panov[1]), sowie Seccerbak[1]) haben die Methode von Kjeldahl[2]) zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Verbindungen* etwas abgeändert, da Sie gefunden hatten, dafs bei der Zersetzung des entstehenden Ammoniaks mit unterbromigsaurem Natrium, um den auftretenden freien Stickstoff zu messen, sich Producte bilden, welche Stickstoff absorbiren und damit das Resultat herabdrücken. Um nun diesem Uebelstande abzuhelfen, ersetzt Panov das übermangansaure Salz durch chlorsaures und Seccerbak durch überchlorsaures Kalium. Dabei ergeben sich völlig klare Flüssigkeiten. Bei der vergleichenden Analyse vieler organischer Substanzen wurde gefunden, dafs die Resultate bei Anwendung von chlorsaurem oder überchlorsaurem Kalium nur wenig von den mit übermangansaurem Kalium erhaltenen abweichen.

G. Roch[3]) nimmt bei der Kjeldahl'schen[2]) *Stickstoffbestimmung* die Destillation ohne Kühler vor. Er verbindet das Entwickelungsgefäfs mit zwei Erlenmeyer'schen Kolben, welche als Vorlagen dienen, und von denen der erstere die zum Auffangen des entstandenen Ammoniaks dienende $^1/_{10}$-Normalsäure enthält.

J. W. Gunning[4]) hat die Kjeldahl'sche[2]) *Stickstoffbestimmung* in der Weise abgeändert, dafs Er zur Zersetzung der

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 9, 257 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1883, 1585 f. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 228 (Ausz.). — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 254 (Ausz.); Chem. Centr. 1889a, 389 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem 1889, 404 (Ausz.).

nz statt der concentrirten Schwefelsäure ein Gemenge von Kaliumsulfat und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure an-t, welches bei normaler Temperatur halb fest ist und aus nten Gefäfsen leicht ausfliefst. Man versetzt die Substanz s 1g) mit dieser Mischung (20 bis 30 ccm), verdampft im olben zur Trockne, unter Condensirung der Schwefelsäure-e durch einen aufgesetzten Trichter, und verfährt mit der benden weifsen Salzmasse in bekannter Weise.

L'Hôte [1]) hat die Methode von Kjeldahl [2]) zur *Stickstoff-nung* in *organischen Substanzen* einer Prüfung unterzogen. ıd, dafs beim Erhitzen der Substanzen mit concentrirter felsäure stets gefärbte Flüssigkeiten resultiren, welche auch ıuer der Behandlung sei. Bei der Analyse stickstoffreicher r, wie *Caseïn*, *Blut*, *Horn*, sowie bei der Analyse von *Acker-* ınd Derselbe mehr Stickstoff nach Will-Varrentrapp als Kjeldahl.

Violette [3]) hat bei der Analyse des Rückstandes von der ng des *Mais* für den *Stickstoff* identische Resultate er- mit den Methoden von Kjeldahl [2]), Will-Varrentrapp Dumas. Die Substanz ist schwer verbrennlich. Da bei dung der concentrirten Schwefelsäure, selbst bei sehr Einwirkung, stets eine gefärbte Flüssigkeit resultirt [4]), so olette Nordhäuser Schwefelsäure (25 ccm auf 2 g Substanz) endet. Derselbe hat ferner beobachtet, dafs Quecksilber lie Verbrennung befördert, dafs aber bei seiner Anwendung en zu niedrige Resultate erhalten werden, was davon her- dafs bei einem verlängerten Sieden mit Natronlauge und felnatrium nicht immer aller Stickstoff als Ammoniak austritt.

Aubin und L. Alla [5]) fanden, dafs die Methode von lahl [2]) zur Bestimmung des *Stickstoffs* in *organischen Sub-n* genaue Resultate liefert, während L'Hôte [6]) dies be-n hatte. Um gute Resultate zu erhalten, soll man 0,5 g nz mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 0,5 g Queck-

[1]) Compt. rend. 108, 59. — [2]) JB. f. 1883, 1585 f. — [3]) Compt. rend. 1. — [4]) Siehe L'Hôte, in der vorstehenden Abhandlung. — [5]) Compt. 08, 246. — [6]) Siehe oben.

silber erhitzen. Es genügt im Maximum eine Einwirkungsdauer von $1^1/_2$ Stunden, um völlig klare und farblose Flüssigkeiten zu erhalten und alle organische Substanz zu zerstören. Zusatz von Phosphorsäure kürzt die Reactionsdauer etwas ab. Während der Einwirkung der Schwefelsäure geht kein Ammoniak verloren. Bei der Bestimmung des Stickstoffs in der *Ackererde* kann man 50, 100 und selbst 1000 g auf einmal verarbeiten. Die Methode von Kjeldahl liefert bisweilen genauere Ergebnisse als diejenige von Will-Varrentrapp, stets aber zum mindesten gleich genaue.

L. L'Hôte[1]) weist zunächst darauf hin, dafs die von Aubin und Alla[2]) mit den Methoden von Kjeldahl[3]) und Will-Varrentrapp gefundenen Resultate für den *Stickstoff*gehalt mehrerer *organischer Substanzen* durchaus falsch sind, da sie nicht der Theorie entsprechen. Er selbst fand mit beiden Methoden für eine Reihe von Substanzen gleich genaue Resultate. Die Methode von Kjeldahl giebt aber bisweilen ganz falsche Zahlen. Wenn man einige organische Substanzen (*Blut*, *Caseïn*, *Getreide*) mit Schwefelsäure und reducirenden Körpern lebhaft kocht, so tritt nach etwa $1^1/_2$ Stunden fast vollständige Entfärbung ein, aber dabei ergeben sich Verluste an Ammoniak durch Verflüchtigung, so dafs viel zu niedrige Zahlen erhalten werden. Auch die nach Violette[4]) modificirte Kjeldahl'sche Methode gab für Caseïn etwas zu wenig Stickstoff. Nach L'Hôte ist die Methode von Kjeldahl weniger einfach, schnell ausführbar und sicher als diejenige nach Will-Varrentrapp. Im Gegensatze zu den Angaben von Aubin und Alla[2]) giebt Kjeldahl's Methode nicht höhere Werthe und nur dann gleich hohe, wenn beim Erhitzen mit Schwefelsäure völlige Entfärbung eintritt, was aber bei der Analyse vieler *landwirthschaftlicher Producte* nicht der Fall ist. Die Methoden von Dumas und von Will-Varrentrapp geben bei der Sickstoffbestimmung im *Urin* und im *Albumin* gleiche Resultate.

E. Aubin und L. Alla[5]) fahren, ungeachtet der Mittheilungen

---

[1]) Compt. rend. **108**, 817. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. f. 1883, 1585 f. — [4]) Dieser JB., S. 2429. — [5]) Compt. rend. **108**, 960.

von L'Hôte[1]), fort[2]), der Methode von Kjeldahl[3]) den Vorzug über diejenige von Will-Varrentrapp zu geben.

R. Niebling[4]) machte Bemerkungen über die zur *Stickstoffbestimmung* nach Kjeldahl[3]) dienenden *Apparate*, sowie über die Ausführung der Methode.

R. Zsigmondy[5]) machte auf eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des *Stickstoffs* nach Dumas in *halogenhaltigen*, *organischen Stoffen*, sowie auf einen Weg zu deren Vermeidung aufmerksam. Er hatte bei der Verbrennung von reinem m-Chlor-α-methylzimmtaldehydphenylhydrazon und von m-Chlorbenzaldehydphenylhydrazon constant 1 bis 2 Proc. Stickstoff zu viel gefunden, wobei halogenhaltiges Kupferoxyd verwendet worden war. Dafs die falschen Resultate von dem Halogengehalte des Kupferoxydes abhingen, bewies der Umstand, dafs die vorgelegte Kupferspirale sich beträchtlich schwärzte, was auf die Anwesenheit von freiem Sauerstoff schliefsen liefs. Kupferchlorür nimmt bei 100 bis 300° reichlich Sauerstoff auf und giebt solchen bei stärkerem Erhitzen wieder vollständig ab. Dieser Vorgang wiederholt sich nun, wenn man, wie üblich, nach der Verbrennung Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr leitet und in diesem erkalten läfst. Das Chlorkupfer liefert alsdann ein Oxychlorid, welches bei der nächsten Verbrennung seinen Sauerstoff vollständig verliert, der mit dem Stickstoff in die Mefsröhre gelangt. Um diesem Mifsstande vorzubeugen, genügt es, gemäfs Hufschmidt's[6]) Vorgang, nach der Oxydation des metallischen Kupfers den Sauerstoff über dem noch glühenden Kupferoxyde durch Kohlensäure zu verdrängen und im Strome der letzteren erkalten zu lassen.

J. W. Gunning[7]) setzt der concentrirten Schwefelsäure, welche bei der Kjeldahl'schen[3]) Methode der *Stickstoff*bestimmung in *organischen Substanzen* zur Zerstörung der letzteren dient, etwas Kaliumsulfat hinzu.

J. Walker[8]) behandelt *organische Kupferverbindungen*, wie

---

[1]) Dieser JB., S. 2430. — [2]) Dieser JB., S. 2429. — [3]) JB. f. 1883, 1585 f. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 1670. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 58. — [6]) JB. f. 1885, 1945. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 188; vgl. diesen JB., S. 2428. — [8]) Ber. 1889, 3246.

Kupfersalze der *β-Diketone* u. s. w., welche etwas flüchtig si zur Bestimmung des *Kupfers* mit Schwefelwasserstoff in ein Rose'schen Tiegel. Die Zersetzung erfolgt schon in der Kä und ist nach 15 bis 20 Minuten vollendet. Man erwärmt n gelinde im Schwefelwasserstoffstrome, um das frei gewordene Ket zu vertreiben. Sodann wird das rückständige Kupfersulfid Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewichte geglüht und d erhaltene Kupfersulfür gewogen.

A. Hilger und K. Tamba[1]) lieferten Beiträge zum Na weise der *Cyanverbindungen* in gerichtlichen Fällen. Die A suchung mit Hülfe von Guajakpapier ist unzulässig. Handelt sich um den Nachweis in Destillaten, so soll man diese mit So übersättigen, eindampfen, wieder in Wasser lösen und aberm im Kohlensäurestrome bei 50° destilliren. Sodann wird mit fris bereiteter Guajaktinctur und Kupfersulfatlösung geprüft. I löslichen *Cyanide* werden durch Kohlensäure schon in der Kä zersetzt, aufser dem Cyanquecksilber, $Hg(CN)_2$. Bei 50 bis 8 zersetzen sich sämmtliche lösliche Cyanide leicht, die unlöslich dagegen werden, nach dem Vertheilen in Wasser, bei 100° dur Kohlensäure zerlegt. *Ferro-* und *Ferricyankalium* lassen sich wässeriger Lösung durch Kohlensäure erst bei 80 bis 100° unt Bildung von Blausäure zerstören. *Berlinerblau* und *Ferrocya kupfer* werden unter Wasser durch Kohlensäure bei 100°, d löslichen und die unlöslichen *Ferrocyanide* jedoch erst be Kochen mit Wasser unter Bildung von Blausäure zersetzt. M Soda versetzte Lösungen von Ferro- und *Ferricyaniden* geben b der Destillation mit Kohlensäure bei 50 bis 60° keine Blausäu Wenn Lösungen von Ferro- oder Ferricyankalium mit frisch g fälltem kohlensauren Calcium und darauf mit Weinsäure verse werden, so erhält man bei der Destillation bei 100° stets Bla säure. Diese letztere treibt aus verdünnten Lösungen von Natriu dicarbonat in der Kälte nur Spuren von Kohlensäure aus. U *Blausäure*, sowie lösliche *Cyanide* neben Ferrocyaniden aufzufind genügt es, das Untersuchungsobject mit Weinsäure zu versetz

[1]) Chem. Centr. 1889b, 717 (Ausz.).

alkalisch zu machen und darauf im Kohlensäurestrome
: 60° nicht übersteigenden Temperatur zu destilliren.
llate wird die Blausäure aufgesucht. — Blausäure und
im hielten sich im *Blute* noch acht Tage lang unzersetzt.
itali [1]) besprach den toxikologischen Nachweis des *Cyan-*
rs. Letzteres erzeugt mit Albumin, Jodkalium, salpeter-
ilber, phosphorsaurem Natrium, kohlensauren Alkalien
ren Reagentien, welche die übrigen Quecksilberoxydsalze
einen Niederschlag. Auch in Gegenwart von Kalium-
ird Cyanquecksilber durch Albumin nicht gefällt. Da-
ebt eine Lösung von Cyanquecksilber und Albumin mit
hol einen Albumin und Quecksilber enthaltenden Nieder-
elcher bei der Destillation mit Wasser keine Blausäure ent-
Wenn dagegen der Niederschlag zunächst mit Kalilauge
dann mit Weinsäure und Wasser destillirt wird, so
reichlich Cyanwasserstoff. Um bei der Aufsuchung
her *Gifte* in *Eingeweiden* auch die Möglichkeit der An-
: von Cyanquecksilber zu berücksichtigen, verfährt Der-
folgender Weise. Die Masse wird mit Weinsäure, er-
ıen Falles, angesäuert, darauf mit kohlensaurem Calcium
rt, mit wenig überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser
en in verstopftem Gefäfse stehen gelassen, sodann ein
offstrom hindurchgeleitet, das austretende Gas behufs
ltung des Schwefelwasserstoffs durch eine salpetersaure
on Wismuthnitrat und darauf zur Bindung der Blau-
verdünnte Kalilauge eingeleitet. Dieses Verfahren stört
r Weise die Aufsuchung aller anderen Gifte in Ein-
.

olasanti's [2]) Angabe über den Nachweis von *Schwefel-*
erstoffsäure oder ihren *Salzen* mit Kupfersulfat ist auch
anderen Journal [3]) zu finden.
lt [4]) hat eine gewichtsanalytische Bestimmung von *Sulfo-*
angegeben, welche darauf beruht, dafs die Schwefel-

. chim. farm [4] 10, 176; Chem. Centr. 1889b, 391 (Ausz.). —
388, 2564. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 9, 372. — [4]) Ber. 1889, 3258.

cyanwasserstoffsäure durch Oxydationsmittel, wie z. B. Salpeter-säure, glatt in Blausäure und Schwefelsäure verwandelt wird, welche letztere durch das Baryumsalz bestimmt werden kann. Man löst das Sulfocyanat in Wasser, setzt Chlorbaryum hinzu und säuert stark mit Salpetersäure an. Darauf wird zum Sieden erhitzt, mit heifsem Wasser verdünnt, filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Einem Molekül Rhodanwasserstoffsäure entspricht ein Molekül Baryumsulfat.

C. Moldenhauer und W. Leybold[1]) verfahren zur Untersuchung von gebrauchter *Gasreinigungsmasse* in folgender Weise. Man erwärmt 50 g der letzteren mit 100 ccm einer Auflösung von 10 g Aetznatron und 2 g kohlensaurem Natrium vier bis fünf Stunden lang, bringt nach dem Erkalten auf 1030 ccm und filtrirt. 100 ccm des Filtrates werden auf etwa 10 ccm verdampft, um sodann langsam 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:10) hinzuzufügen, letztere auf dem Sandbade abzurauchen und den Rückstand zu glühen. Die erhaltene gelbe Salzmasse löst man in 100 ccm der verdünnten Schwefelsäure und 50 ccm Wasser in der Wärme, setzt 8 g reines Zink und 1 ccm 10 procentige Kupfersulfatlösung hinzu, erwärmt zur Reduction des Eisenoxydes etwa drei Stunden lang, nämlich bis Rhodankalium keine Rothfärbung mehr liefert, filtrirt in der Kälte, verdünnt auf 400 ccm und titrirt das Eisen-oxydul mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rothfärbung. Durch Berechung findet man die dem Gehalte der Gasreinigungs-masse an *Ferrocyan* entsprechende Menge *Berlinerblau*, $Fe_7(CN)_{1}$

O. Knublauch[2]) verfährt zur Bestimmung des *Ferrocyans* in gebrauchter *Gasreinigungsmasse* in folgender Weise. Die fünf bis sechs Stunden lang bei 50 bis 60° getrocknete Masse wird gepulvert und gesiebt, um 10 g derselben mit 50 ccm 10 procentiger Kalilauge 15 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auszuziehen und darauf das Ganze zu 255 ccm aufzufüllen. 100 ccm des Filtrates giefst man in eine heifse, saure Eisenchloridlösung, filtrirt bei etwa 80° und wäscht nach. Der Niederschlag von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 402 (Ausz.). — [2]) Daselbst; Chem. Centr. 1889b, 211, 513 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 732 (Ausz.).

blau wird mit 20 ccm 10 procentiger Kalilauge zersetzt, das Ganze auf 250 ccm gebracht. Wenn die Flüssigkeit prussidnatrium nicht sofort eine Sulfidreaction giebt, so an 50 oder 100 ccm des Filtrates unter Zusatz von 2,5 m verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) mit Kupfersulfatlösung. ulfide gefunden wurden, wird die nicht filtrirte Flüssig- 1 bis 2 g Bleicarbonat behandelt, filtrirt und darauf wie nd angegeben titrirt. Die zum Titriren dienende Kupfer- ung (12 bis 13 g im Liter) stellt man auf eine 0,4 pro- Ferrocyankaliumlösung ein.

Chenevier[1]) beschäftigte sich mit der Analyse des rüns, welches ein Gemenge von *Berlinerblau* und *Blei-* sein soll, aber häufig mit Bleisulfat, Gyps, Ocker, s. w. verfälscht wird. Zur Bestimmung des Bleichromats Er die Substanz mit Salzsäure, sowie Jodkalium im ver- en Gefäſse und titrirt das frei gewordene Jod mit Natrium- t. Um den Gehalt an Berlinerblau zu erfahren, wird die (4 g) mit Wasser (100 ccm) und Salzsäure (5 ccm) ver- nd mit einer Lösung von Ferrosulfat (3 bis 4 g) in 20 ccm) fünf bis zehn Minuten hindurch digerirt, um das zu reduciren. Darauf fällt man die Oxyde unter Sieden onlauge, wobei das Berlinerblau gleichzeitig zersetzt wird, h dem Erkalten zu einem bestimmten Volume (200 ccm) rt einen abgemessenen Theil der Flüssigkeit mit Schwefel- und titrirt mit übermangansaurem Kalium.

uther[2]) hat die Knop-Hüfner'sche Methode[3]) zur Be- g des *Harnstoffs* einem Studium unterworfen, aus welchem n hervorgeht, daſs dieselbe keinen Anspruch auf den ines wissenschaftlich genauen Verfahrens erheben könne.

Bleibtreu[4]) schrieb über die quantitative Bestimmung *stoffs* im *Hundeharn*. Ebenso wie Pflüger und Der- rüher für Menschenharn constatirt hatten, fand Er, daſs

it. scientif. [4] 3, 526. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 500. — 70, 949; f. 1871, 867; f. 1877, 1078. — [4]) Chem. Centr. 1889a,). — [5]) JB. f. 1888, 2565.

im Hundeharn nach der Ausfällung mit phosphorwolframsau Salzen von stickstoffhaltigen Körpern nur noch Ammoniums und Harnstoff enthalten sind, nicht aber andere analoge Ver dungen, welche beim Erhitzen mit Phosphorsäure oder mit alk scher Chlorbaryumlösung auf 220 bis 240° im geschlossenen Ro Ammoniak liefern.

Th. Salzer[1]) bedient sich zum Nachweise von *Paraffinö fetten Oelen* des flüssigen Phenols (10 Thle. Phenol mit 1 Wasser), welches 1 Vol. *Olivenöl* auflöst, aber Paraffinöl unge läfst. Aehnlich ist das Verhalten gegen *Mandelöl*. Enthält Oel 10 Proc. Paraffinöl, so geben nur 5 ccm mit 10 ccm flüssi Phenol eine klare Mischung. Dieses Princip kann auch zur nähernden Bestimmung von Paraffinöl in fetten Oelen diener

Derselbe[2]) hat weiter über die Prüfung *fetter Oele Paraffinöl* berichtet. Er hat die Löslichkeit mehrerer fetter in verflüssigtem Phenol verschiedener Stärke bestimmt. W dieses 93procentig ist, so löst es fast sein doppeltes Volum *Oliven-*, *Rüb-* uud *Leinöl* auf. Gegen Phenol von 91 Proc. halten sich die Oele bereits etwas verschieden. Dasselbe etwas mehr als 1 Vol. der meisten Oele auf, mit Ausnahme Rüb- und *Senföl*.. Phenol von 87 Proc. löst etwas mehr $^1/_4$ Vol. Oliven- und Mandelöl, nur $^1/_{20}$ Vol. Rüböl, dagegen n zu $^2/_3$ Vol. Lein-, *Mohnöl* und *Dampfthran*. Es werden Angaben gemacht über die Löslichkeit verschiedener Mischun der genannten Oele, sowie von *Mandelöl* und *Leberthran* Paraffinöl, in flüssigem Phenol von verschiedener Concentra Derselbe erörtert ferner die Erkennung fremder fetter Oel einem gegebenen Oele auf Grund der verschiedenen Löslich in flüssigem Phenol. *Erdnufsöl* zeigt ähnliche Löslichkeit Phenol wie Olivenöl.

C. Schacht[3]) fand, dafs man durch fractionirte Destilla aus *Chloroform* des Handels ein Product erhalten kann, wel sich gegen Schwefelsäure wie das Chloroform aus Chloralhy

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 38 (Ausz.). — [2]) Arch. Pharm. [3] 27, 43 [3]) Daselbst, S. 865.

nämlich von der Säure nicht mehr gebräunt wird. Je ndifferent ein Chloroform gegen Schwefelsäure ist, um nmer erfolgt seine Zersetzung durch Luft oder Licht. Handelschloroform beigemischte Körper, welcher die äure färbt, verzögert die Zersetzung des ersteren. Ein n 0,058 Proc. *Amylalkohol* genügt, um das reine alkohol-oroform vor Zersetzung zu schützen. Ein Gemisch von *hylalkohol* und 500 g Chloroform war hingegen schon t Tagen zersetzt. 0,025 g *Isobutylalkohol* enthaltendes m färbte sich zwar mit Schwefelsäure, war aber nach oche noch unzersetzt, während bei reinem Chloroform ersetzung eingetreten war.

igès [1]) bemerkte, dafs *Acetanilid*, wie alle *Anilide*, beim nit einer alkoholischen Lösung von unterbromigsaurem einen gelbrothen Niederschlag liefert, während gleich- deutlicher Geruch nach Cyanmethyl auftritt.

everdin und Ch. de la Harpe [2]) besprachen die Be- von *Anilin*, *Mono-* und *Dimethylanilin* in Gemischen sen. Die in der Industrie häufig angewandte Methode immung des Mono- im Dimethylanilin mit Hülfe der urerhöhung, welche ersteres mit Essigsäureanhydrid ngt, kann nur in Abwesenheit von Anilin angewendet Aufserdem werden die Resultate falsch, und zwar zu nn der Gehalt an Monomethylanilin ein erheblicher ist. ode von Nölting und J. B. Boasson [3]), bei welcher man omethylanilin in Methylphenylnitrosoamin überführt, h in Anwesenheit von Anilin angewendet. Reverdin a Harpe fanden nun, dafs das so gewonnene Nitroso- Mononitrophenylmethylnitrosoamin von O. Fischer p [4]), sowie ferner p-Mononitrodimethylanilin enthält. endung von überschüssigem salpetrigsauren Natrium *onomethylanilin* nicht *Methylphenylnitrosoamin*, sondern

---

schr. anal. Chem. 1889, 711 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 387, ph. nat. [3] 21, 418; Bull. soc. chim. [3] 1, 596; Dingl. pol. J. Ber. 1889, 1004. — [3]) JB. f. 1877, 466. — [4]) JB. f. 1886, 782.

das *Nitrophenylmethylnitrosoamin* neben einem röthliche nicht identificirten Oele. Die Entstehung von Nitrophenyl nitrosoamin vom Molekulargewichte 181, während dasjen Methylphenylnitrosoamins nur 136 ist, bildet natürlic Fehlerquelle bei der Bestimmung des Monomethylanilir der Methode von Nölting und J. B. Boasson (l. c.). — beiden vorstehend erwähnten Methoden keine guten R ergeben, so haben Reverdin und de la Harpe nac anderen gesucht. Der Gedanke, hierzu die gröfsere Bes keit der Anilinsalze gegenüber derjenigen des Mono- u methylanilins zu verwerthen, mufste aufgegeben werde schliefslich adoptirte Methode ist folgende. Zur Besti des *Anilins* in einem Gemische mit Mono- und Dimeth wird ersteres in Diazobenzolchlorid übergeführt, dessen man mit Hülfe einer titrirten Lösung von *β*-naphtoldisulfo Natrium bestimmt. Zur Ausführung dieser Bestimmung lö 7 bis 8 g des Basengemisches in 28 bis 32 ccm Salzsäu der erforderlichen Menge Wasser, um das Totalvolum 100 ccm zu erreichen. Zu 10 ccm dieser Flüssigkeit wi dem Verdünnen mit etwas Wasser und dem Zusatze v eine zum Diazotiren der Basenmischung (als reines An trachtet) ausreichende Menge Natriumnitrit gefügt, dar Product in ein gemessenes Volumen einer Lösung von *β*-n disulfosaurem Natrium gegossen, welche im Liter die 10 g entsprechende Menge des Salzes enthält, und zu welch überschüssige Soda gefügt hat. Man regelt die Titrirung Weise, dafs nach Ausfällen des entstehenden rothen Far durch Chlornatrium Proben des Filtrates weder mit de noch mit der anderen Flüssigkeit eine Rothfärbung mehr Aus dem verbrauchten Volumen der Lösung von *β*-naphtol saurem Natrium wird der Anilingehalt des Basengemisc stimmt. Zur Bestimmung des *Monomethylanilins* in le läfst man 1 bis 2 g der Basen am aufsteigenden Kühl halbe Stunde lang in der Kälte in Berührung mit et doppelten Menge Acetanhydrid, welche genau abgewoge mufs, fügt sodann etwa 50 ccm Wasser hinzu und erhitz

nde auf dem Wasserbade, um alles überschüssige anhydrid zu zersetzen. Darauf wird die erkaltete auf ein bekanntes Volumen gebracht und die darin Essigsäure mit titrirter Natronlauge bestimmt. Da rid auch Anilin unter obigen Bedingungen in Acetrführt, nicht aber das Dimethylanilin, so berechnet hst, welcher Menge Monomethylanilin das verbrauchte rid entspricht, nachdem man zuvor das dem Anilin nde Anhydrid abgezogen hat. Das *Dimethylanilin* wird iehen der Procentgehalte an Anilin und Monomethyl- Hundert gefunden. — Gelegentlich dieser Untermachten Dieselben noch mehrere Beobachtungen, beren auf das Original verwiesen sei.

irard[1]) bemerkte Folgendes zur Bestimmung des *lanilins* nach dem Verfahren von Reverdin und de [2]). Es ist schwer, absolutes Acetanhydrid zu erhalten ändert aufzubewahren. Aufserdem wird beim Veresselben mit Monomethylanilin viel Wärme frei, wo-Theil des leicht flüchtigen Anhydrides verloren werden rard wendet daher seit zwei Jahren ein Gemisch von rid mit 10 Vol. Dimethylanilin an, dessen Anhydridgehalt le Male durch Titriren von 10 ccm mit Barytwasser nus oder Phenolphtaleïn festgestellt wird. Aromatische giren nicht auf diese Indicatoren, weshalb ihre Salze Weise titrirt werden können, wie die in ihnen entäuren. Um nun Monomethylanilin zu bestimmen, wird asengemisches mit 10 ccm des Gemisches von Acetnd Dimethylamin versetzt, dem Ganzen nach einer Stunde nzugefügt und nun wie oben mit Barytwasser titrirt. me an Acidität entspricht dem Gehalte der Basen an r *Monomethylanilin*. Sind beide Basen zugegen, so ben nach Nölting und Boasson[3]) das Monomethylanilin, das vorhandene Anilin durch Rechnung zu finden. Den

soc. chim. [3] 2, 142. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung.
877, 466.

Befund von Reverdin und de la Harpe, dafs bei der Methoc
Nölting und Boasson aus einem Theile des Monomethyla
Nitronitroso- und Nitrosamin entstehen, glaubt Girard c
zurückführen zu können, dafs Erstere einen grofsen Ueber
von Natriumnitrit anwandten. Wenn man während der Einwi
des Nitrites fortwährend einen Ueberschufs von Eis anwende
den zum Ausziehen des Nitrosoamins bestimmten Aether vor
Zusatze des Nitrits der sauren Flüssigkeit hinzufügt, sodan
einmal die gesammte Auflösung des Nitrits in Eiswasser ein
so resultirt ein reines, kaum gefärbtes Nitrosoamin.

F. Reverdin und Ch. de la Harpe[1]) entgegnen Girard'
gendes. Bei Ihrer Methode der Bestimmung von *Monomethyl*
braucht das Acetanhydrid nicht reiner zu sein als bei Gir
Verfahren. Es genügt, von Zeit zu Zeit den Titer des Anhy
festzustellen. Um Verluste an letzterem beim Mischen dess
mit dem zu untersuchenden Basengemenge zu vermeiden, is
nöthig, rasch zu verfahren und das betreffende Gefäfs in k
Wasser abzukühlen. Dies ist übrigens nur erforderlich,
viel Anilin oder viel Monomethylanilin vorhanden ist. Be
Methode von Nölting und Boasson [3]) ist die Anwendung
Ueberschufses an Nitrit unvermeidlich, wenn man sicher
will, alles Monomethylanilin in das Nitrosoamin überzuführ

A. C. Stark[4]) verfährt folgendermafsen zur Auffindun
Antipyrin in Flüssigkeiten. In ein Reagensglas wirft Er
Salpeter, fügt überschüfsige concentrirte Schwefelsäure
und füllt das Glas mit der zu prüfenden Flüssigkeit.
Antipyrin zugegen ist, so tritt sofort eine Grünfärbung ein.

Manseau[5]) bedient sich zur Erkennung von *Antipyri*
folgenden Reaction. Eine Lösung des letzteren bleibt be
mählichem Zusatze von Jod anfangs farblos und klar. Sch
lich wird sie gelbroth und scheidet einen bleibenden N
schlag aus. Dieses Verhalten kann zur Prüfung des Antip
dienen, indem man 1 g des letzteren in 100 ccm Wasser

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 482. — [2]) Siehe die vorstehende Abhan
— [3]) JB. f. 1877, 466. — [4]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 949. — [5])
Centr. 1889 b, 561 (Ausz.).

ung hinzufügt, auf 40 bis 42° erwärmt und eine Jod-
14,39 g Jod im Liter) hinzufügt, bis eben Blaufärbung
en. Bei Anwendung von reinem Antipyrin sollen hierzu
dlösung (0,0863 g Jod) erforderlich sein. Die Reaction
zur Auffindung von Antipyrin im *Harne* verwendbar.
0 ccm Harn werden mit einigen Tropfen einer Lösung
-Jodkalium (12,5 g Jod und 25 g Jodkalium im Liter)
Tritt kein Niederschlag ein, so fehlt das Antipyrin.
ine Fällung, die beim Schütteln nicht verschwindet, so
lkaloïde zugegen sein. Verschwindet der Niederschlag
ütteln, so kann er von Antipyrin oder Fermenten her-
Es werden alsdann 10 ccm Harn mit zwei Tropfen
lpetersäure und zehn Tropfen der Jodlösung versetzt:
ır eine schwache Trübung erfolgt, so handelt es sich
ente; entsteht dagegen ein reichlicher, dunkelrother
lag, so ist Antipyrin nachgewiesen.

ostegni[1]) destillirt zur Bestimmung des *Alkohols*
der betreffenden Flüssigkeit (*Wein* u. s. w.), bringt das
auf 100 ccm, läſst danach ein gemessenes Volum (10 ccm)
eren in eine 60 bis 75° warme Mischung von concen-
aliumdichromatlösung (50 ccm oder mehr) und concen-
hwefelsäure (15 ccm) eintropfen, wobei die Temperatur
rhalten wird, kocht sodann 10 bis 15 Minuten und ver-
it Wasser (100 ccm). Die nicht zerstörte Chromsäure
überschüssiger Ferrosulfatlösung (50 ccm oder mehr)
sodann der Ueberschuſs der letzteren mit der Dichromat-
rücktitrirt. Die Chromatlösung enthält 85,275 g Kalium-
t und 100 ccm concentrirte Schwefelsäure im Liter,
osulfatlösung ferner 100 g des Sulfats neben 50 ccm
rter Schwefelsäure im Liter. Beide Lösungen müssen
der eingestellt werden. Auſserdem muſs der Titer der
ösung sehr genau mit reinem Ferrosulfat festgestellt
Mol. Kaliumdichromat führen 3 Mol. Alkohol in Essig-
er. Die Methode giebt genaue Resultate.

. sperim. agrar. 17, 357.

H. Hager[1]) schüttelt *Chloroform* behufs der Auffin eines Zusatzes von *Alkohol* mit Glycerin (1 Vol.) aus, wel zuvor $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{3}$ Vol. Wasser zugesetzt worden ist. Bei 15 bi geht der Alkohol vollständig in die Glycerinschicht über, d Volumzunahme gemessen wird.

G. Denigès[2]) erkannte das *Isatin* als ein ausgezeich Reagens auf *Mercaptane*. Wenn man eine Lösung von e Isatin in viel concentrirter Schwefelsäure mit einer Spur captan in alkoholischer Lösung versetzt, so tritt eine schöne G färbung auf. Aethylsulfid, schweflige Säure und Schwefelwasse geben diese Reaction nicht. Man kann auch einen Tropfen isatinhaltigen Schwefelsäure mit Hülfe eines Glasstabes übe mercaptanhaltige Flüssigkeit halten, um durch die Dämpfe letzteren die Grünfärbung auf dem Stabe hervorgebrach sehen. Diese Art der Ausführung der Prüfung gestattet, captan in Gasgemischen direct nachzuweisen. Die Reaction hervorgebracht durch *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-*, *Butyl-*, *Isob* und *Amylmercaptan*, nicht aber durch die entsprechenden Su Aldehyde und höhere Alkohole zerstören oder verdecken Farbenreaction der Mercaptane. Man kann sich alsdann Nachweise der letzteren des Nitroprussidnatriums bedienen. diesem Ende behandelt man die in Wasser aufgelöste oder d vertheilte Substanz mit einigen Tropfen Kali- oder Natronla schüttelt kurze Zeit, verdünnt mit Wasser und fügt Nitropru natrium hinzu. In Gegenwart von Mercaptanen entsteht violettrothe Färbung, welche durch die Metallverbindungen Mercaptans selbst und nicht durch entstandene Schwefelme hervorgebracht wird, da Lösungen von Mercaptanen in Aetzla z. B. mit alkoholischer Bleilösung kein Schwefelblei ausfa lassen. Falls die zu untersuchende Flüssigkeit gleichzeitig Schw wasserstoff oder Sulfide enthalten sollte, so versetzt man zuerst mit alkalischer Bleilösung und darauf mit Nitropru natrium. Die Sulfide der Alkoholradicale und schweflige Sä wirken auf Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Alkali nicht

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 375 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. **108**,

Udránszky[1]) versetzt zum Nachweise von *Fuselöl* in
n 5 ccm der letzteren mit zwei Tropfen Furfurolwasser
roc. und giefst unter die Flüssigkeit 5 ccm concentrirte
iure, wobei die Temperatur 60° nicht übersteigen darf.
selöl zugegen ist, so entsteht an der Berührungsfläche
, allmählich in Violett übergehender, sehr beständiger
g.

lsinger[2]) hat das sogenannte „Acetinverfahren" von
ct und Cantor[3]) zur Bestimmung des *Glycerins* im
in durch P. Spindler und E. Fickert prüfen lassen.
ode gab nur bei reinem Glycerin gute, bei Rohglyce-
Seifenunterlauge aber zu hohe Resultate.

wkowitsch[4]) erhielt dagegen auch mit *Glycerin* aus
en in der Regel richtige Resultate. Die Methoden mit
manganat und Kaliumdichromat sind unsicher; noch
dies von der Bestimmung durch Ueberführung in Blei-

lsinger[5]) findet vorstehende Angaben von Lewko-
idersprechend. Er fand durch mehrjährige Versuche,
Methode zur Bestimmung von *Glycerin* im *Rohglycerin*
npermanganat unter gewissen Umständen brauchbare,
matmethode aber zu hohe Resultate giebt.

wkowitsch[6]) hat im Anschlufs an Seine obige Mit-
ine Kritik der verschiedenen zur Bestimmung des *Gly-*
Rohglycerin vorgeschlagenen Methoden gegeben. Die
xydation des Glycerins mit übermangansaurem Kalium
mdichromat basirten Verfahren, bei welchen Oxalsäure
ensäure gebildet werden, geben zu hohe Resultate. Die
hode ist noch das „Acetinverfahren" von Benedict
tor[7]), welches aber in seiner Anwendung auf Roh-
noch näherer Studien bedarf.

Morawski[8]) machte einige Bemerkungen zu der ersten

---

chr. physiol. Chem. 13, 260. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889,
B. f. 1888, 2570. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 93. — [5]) Daselbst,
[6]) Daselbst, S. 191. — [7]) JB. f. 1888, 2570. — [8]) Chem. Zeitg.

der vorstehenden Abhandlungen von Lewkowitsch üb
Bestimmung von *Glycerin* im *Rohglycerin.* Er vertheidigt
Methode der Ueberführung des Glycerins in Bleiglycerat.
wägt in einem Porcellantiegel 50 bis 60 g Bleioxyd, soda
Glycerin, befeuchtet mit Alkohol und trocknet bei 120 bi
bis zur Gewichtsconstanz.

J. Lewkowitsch[1]) hat weitere Belege beigebracht, u
Brauchbarkeit der Methode von Benedict und Cantor
Bestimmung des *Glycerins* in *Rohglycerinen* zu erweisen
Rohglycerine ist die vorstehende Methode von Morawski
anwendbar, was auch Dieser zugab.

H. Grünwald[3]) fand, dafs bei der von Planchon
gegebenen Methode zur Bestimmung des *Glycerins* durch W
der bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in sch
saurer Lösung entwickelten Kohlensäure nur dann genau
sultate erhalten werden, wenn zur Absorption der Kohle
statt des Natronkalkes Kalilauge verwendet wird. Die
tion verläuft nach der Gleichung: $C_3H_8O_3 + 7O =$
$+ 4H_2O$.

O. Hehner[5]) besprach die Methoden zur Bestimmun
Glycerins in *Seifenlaugen* und im *Rohglycerin.* Durch Sch
säure und Kaliumdichromat wird das Glycerin glatt zu
und Kohlensäure oxydirt. Um diese Methode auf unreine
cerin anzuwenden, kann man durch Zusatz von etwas Silb
und später von basischem Bleiacetat die Chloride, die h
fetten und die harzigen Säuren, die Albuminoïde, Sulfide,
cyanate und Aldehyde sicher entfernen. Die niederen Fetts
wie Essig- und Buttersäure, fallen hierdurch nicht aus, sie
aber auch vom Dichromat nicht angegriffen. Am besten wi
der Analyse roher Glycerine mit Dichromat der Ueberschu
letzteren zurücktitrirt. Die Methode von Benedict
Cantor[6]) giebt Resultate, welche mit denjenigen der He

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 659. — [2]) JB. f. 1888, 2570. — [3]) Z
angew. Chem. 1889, 34. — [4]) JB. f. 1888, 2570. — [5]) Chem. Sc
J. 8, 4; Monit. scientif. [4] 3, 429; Chem. Zeitg. 1889, 213. — [6]
1888, 2570.

Methode sehr gut übereinstimmen. Bei der Bestimmung *che* im Rohglycerin gelangt man viel rascher zum Zwecke, ie verkohlte Masse vor dem weiteren Erhitzen mit Schwefel- efeuchtet wird. Unter der Annahme, dafs in dem Glycerin neralstoffen nur Chlornatrium vorhanden sei, müfste die des gefundenen Sulfates auf das Chlorid umgerechnet .

Dickmann[1]) hat untersucht, ob man in *gegohrenen Ge-* das *Glycerin* in Form von Nitroglycerin bestimmen Zunächst stellte Er Versuche an über die Nitrirung des ins. Die Bestimmung des Glycerins durch Verwandlung in ycerin gründet sich auf die Thatsache, dafs dessen Stick- halt abhängt von der Art des Wasser entziehenden Mittels. ge dieses dasselbe ist, entstehen stets Di- und Trinitro- n in ziemlich gleichen Verhältnissen. Wenn man Glycerin lpetersäure und Phosphorsäureanhydrid (2:1) nitrirt, so die Mischung eine Zeit lang klar, bis sie sich plötzlich ınd bald in zwei Schichten trennt. Bis zu diesem Augen- sind die verbrauchten Salpetersäuremengen dem ange- en Glycerin proportional. Derselbe ist der Meinung, dafs urch Nitriren das Glycerin im *Weine* bestimmen könne.

. Vulpius[2]) versetzt zum Nachweise von *Arsen* im *Gly-* 2 ccm des letzteren mit 3 ccm Salzsäure, reducirt mit Zink ält in das austretende Gas ein mit Silbernitratlösung be- etes Papier. Wenn Arsen zugegen ist, so entsteht auf dem ein gelber Fleck, welcher mit Wasser schwarz wird.

Weigert[3]) verfährt folgendermafsen zur Bestimmung des *ins* im *Weine.* Er verdampft von nicht süfsen Weinen n in einer Schale auf etwa 3 bis 5 ccm, fügt nach dem en 3 bis 5 g gepulverten gelöschten Kalk hinzu, zieht mit 80 ccm eines 90 bis 96 procentigen Alkohols in der Wärme ltrirt, zerreibt den Rückstand mit einem Pistill, kocht als mit 40 bis 50 ccm des Alkohols aus, spült möglichst

---

Chem. Centr. 1889b, 995 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889a, 706 (Ausz.). — chr. angew. Chem. 1889, 54 (Ausz.).

den ganzen Rückstand aufs Filter und wäscht diesen mit ge
Mengen heifsen Alkohols (50 bis 80 ccm). Man verdampft s
den alkoholischen Extract im Wasserbade bis zur Zähflüss
löst den Rückstand in 10 bis 20 ccm absoluten Alkohols
15 bis 30 ccm Aether hinzu, läfst die Flüssigkeit in geschlos
Gefäfse bis zur Klärung stehen, giefst die überstehende F
keit event. unter Filtriren in das Wägegläschen und wäsch
Rückstand mit einem Gemische, welches auf 1 Vol. A
1,5 Vol. Aether enthält, ein- bis zweimal nach. Die Flüs
wird im Wasserbade verdampft, der dickflüssige Rückstan
100° getrocknet, bis er in einer halben Stunde nur um
Milligramme mehr abnimmt. — Um *Glycerin* in *Süfsweine*
mehr als 5 g Zucker in 100 ccm zu bestimmen, werden 5(
100 ccm der Flüssigkeit in einer Schale zur Syrupdicke
dampft, um sodann die noch nicht erkaltete Masse mit
erwärmtem 96 procentigen Alkohol vollständig in einen I
überzuspülen und noch so viel Alkohol hinzuzusetzen, da
Gemisch etwa 100 ccm davon enthält. Man erwärmt dara
linde, um Alles in Lösung zu bringen, setzt nach dem Er
1,5 Vol. Aether hinzu und läfst nach dem Schütteln in der
absitzen. Darauf wird die Lösung abgegossen, der Rück
nochmals mit kleinen Mengen Alkohol-Aether (1 : 1,5) ausge
die Flüssigkeit abdestillirt, sodann der Rückstand mit Kal
setzt und wie oben weiter behandelt, als ob es sich um
eingedampften, nicht süfsen Wein handelte. Das aus Süfsw
erhaltene Glycerin ist stets auf Zucker zu prüfen, event.
zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen.

W. Hankó [1]) suchte den Grund für das Rothwerde
Phenols ausfindig zu machen.

Nach G. A. Raupenstrauch [2]) geben alle *Phenole*
phenolartigen Körper mit Chloroform und Alkalien eine Rea
Dabei treten alle Farben von Blafsroth (*Benzophenol*) bis
(*β-Naphtol*) auf. Mit Aetzkali ergeben sich intensivere Färb

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 88 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 18
(Ausz.); Pharm. J. Trans. [3] 19, 668.

Aetznatron. Alkohol und Aether verhindern in einigen ie Reaction. Um Phenole in Speisebrei, Blut, Harn oder tteln nachzuweisen, säuert man mit verdünnter Schwefel- n und destillirt mit Wasserdampf. Das Phenol geht schon mit den ersten Tropfen des Destillates über. üttelt dieselben mit 5 ccm Chloroform aus und erwärmt einem Stückchen Aetzkali. Noch bei Gegenwart von *'arbolsäure* in 60 000 Thln. Chloroform tritt die Rothfär- f. Wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten Alkohol n, so macht man sie alkalisch, destillirt den letzteren ab, arauf an und destillirt von Neuem zur Gewinnung des Die Methode ist umgekehrt auch geeignet zum Nach- n *Chloroform*, *Chloral* und *Jodoform*. Zu diesem Zwecke nan am besten als Phenol das β-Naphtol an.

Gutzkow[1]) berichtete über Farbenreactionen einiger und deren Anwendung für die quantitative Analyse. gen von Phenolen in concentrirter Schwefelsäure geben r Spur salpetriger Säure Farbenreactionen. Um die bei ässeriger Lösungen unvermeidliche Temperaturerhöhung hen, welche die Reaction abschwächen würde, läſst Er schwefelsaure Lösung der Phenole nicht eine wässerige von Nitriten, sondern den Dampf von Amylnitrit ein- *Carbolsäure* (*Phenol*) liefert eine blaue Färbung, die bei satz in Blauroth resp. Violettroth übergeht. Wird die e Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser be Färbung an. *Thymol* giebt eine Blaufärbung; auf satz fällt dann ein violetter Farbstoff aus, der sich in nit rother Farbe löst. *Resorcin* erzeugt eine lasurblaue Auf Zusatz von Wasser erfolgt eine rothbraune, in nit gelber Farbe lösliche Ausscheidung. Wird die Flüssig- ilisch gemacht, so resultirt eine violette Färbung mit ner Fluorescenz. Der fluorescirende Farbstoff wird von emische gleicher Theile Alkohol und Aether aufgenom- rend die untere Schicht eine blaue Farbe zeigt.

---

m. Centr. 1889b, 704.

L. de Koningh [1]) entgegnet auf die Bemerkung
R. Williams [2]) über die Methode von Muter und de Kon
zur Bestimmung der *Carbolsäure* Folgendes. Muter u
Koningh arbeiteten mit der in den Apotheken verwe
reinen Carbolsäure, welche 10 Proc. Wasser enthält. Die
sich in concentrirter Kochsalzlösung gar nicht auflöse
wenn sie mehr Wasser enthält, mufs ihr Volumen beim Sc
mit der Salzlösung abnehmen. Es ist daher letztere ei
Reagens zum Nachweise der Reinheit der Carbolsäure.
Carbolsäure mufs sich auch klar auflösen in 4 Thln. einer
centigen Natronlauge. Die technische, flüssige, rohe Carbo
welche gröfstentheils aus Kresylsäure besteht, darf sich i
centrirter Kochsalzlösung gar nicht lösen. Mit 4 Thln
10 procentigen Natronlauge soll sie eine klare Lösung
Wenn sie sich nicht ganz klar auflöst, so setzt man
hinzu und kann dann das Volumen des Theers ablesen.
Säure sehr unrein und besteht sie vorwiegend aus The
kann sie kein Wasser gelöst enthalten, aber es kann ih
Wasser mechanisch beigemischt sein. Falls die Säure
frei ist, so soll sie sich in 3 Vol. Benzol klar lösen. Da
liam'sche Verfahren zur Bestimmung von Carbolsäure i
infectionspulvern, welches sehr gute Resultate liefert, ist id
mit dem von Muter und Koningh beschriebenen.

W. W. Staveley [4]) machte Mittheilungen über die
suchung *roher Carbolsäure* und von *Kreosotöl*. Beim Lös
Phenole ist zu bedenken, dafs 1 g Natron 2,35 g wasse
Phenol und 2,70 g wasserfreiem *Kresol* entspricht. Kresol i
in Gegenwart von Wasser in Petroleum, welches gewöhnl
Trennung der Kohlenwasserstoffe des Theers von den Ph
verwendet wird, unlöslich, dagegen löst Petroleum das
auf, wenn letzteres 10 bis 20 Proc. Theeröle enthält. D
wendung concentrirter Kalilauge ist zu vermeiden, da c
trirte Lösungen von Natrium- oder Kaliumkresylat grofse M

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 119. — [2]) JB. f. 1888, 2571. —
Analyst 13, 194; nicht in den JB. übergegangen. — [4]) Chem. Zeitg. 18

Kohlenwasserstoffe auflösen. Die Methode von Muter und Koningh[1]) zur Ermittelung des Wassergehaltes in roher Carbolsäure ist, wie auch Williams[2]) gefunden hatte, unzuverlässig. Man erhält bessere Resultate durch Versetzen von 50 ccm roher Carbolsäure mit 30 bis 50 ccm Benzol und Schütteln des Gemisches in einem graduirten Cylinder mit 30 ccm einer 50 procentigen Schwefelsäure, worauf man aus der Volumabnahme der Benzolmischung die Wassermenge ableitet.

L. van Itallie[3]) bedient sich zur Unterscheidung des *Phenols* und *Resorcins* von der *Salicylsäure* der folgenden Umstände. Die blauviolette Färbung, welche Eisenchlorid in einer zweiprocentigen Lösung von Phenol oder Resorcin hervorbringt, geht bei Zusatz eines Tropfens *Milchsäure* in Gelbgrün über. Bei Gegenwart von Salicylsäure verschwindet dagegen die Reaction selbst nach Zusatz von zehn Tropfen Milchsäure nicht.

H. Bodde[4]) fügt zur Unterscheidung des *Resorcins* von *Phenol* und *Salicylsäure* zu der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Körper einige Tropfen einer Auflösung von Natriumhypochlorit. Wenn $^1/_{10000}$ Resorcin in der Flüssigkeit ist, so entsteht eine violette, schnell in Gelb und beim Erwärmen in Dunkelbraun übergehende Färbung. Reine Carbol- oder Salicylsäure zeigen dieses Verhalten nicht, sondern liefern höchstens in der Wärme eine schwache Gelbfärbung. Wenn man zuerst etwas Ammoniak und darauf das Hypochlorit hinzusetzt, so entsteht bei Gegenwart von Resorcin eine violettrothe Färbung, welche beim Kochen in Grün übergeht. Salicylsäure, *Benzoësäure* oder *Antifebrin* zeigen dabei keine Färbung. Dagegen liefert Phenol eine blaugrüne Lösung.

L. van Itallie[5]) fand, daſs eine Lösung von 0,05 mg *Thymol* in 1 ccm Wasser, wenn sie mit etwas Kalilauge und danach Jodkalium bis zur Gelbfärbung versetzt wird, beim Erwärmen noch deutlich roth wird.

---

[1]) Dieser JB., S. 2448. — [2]) JB. f. 1888, 2571. — [3]) Chem. Centr. 1889 a, 299 (Ausz.). — [4]) Daselbst 1889 b, 154 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 734 (Ausz.). — [5]) Arch. Pharm. [3] 27, 228.

G. Loesekann[1]) bemerkte Folgendes zu der Met
Legler[2]) für die Bestimmung des *Formaldehyds*. E
wird bekanntlich die den Aldehyd enthaltende Flüssi
überschüssiger titrirter Ammoniaklösung versetzt und n
einstündiger Einwirkung der Ammoniaküberschufs zur
Aus der wirklich verbrauchten Ammoniakmenge wird de
aldehyd berechnet. Loesekann hebt nun hervor, daß
der Zersetzung des Aldehyds nach der Gleichung von
$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O$ entstehend
methylenamin von Diesem unberücksichtigt bleibt, obgleic
falls Säure neutralisirt. Das Hexamethylenamin ist a
rige Base in Rechnung zu bringen. Auf 6 Mol. For
müssen daher nicht 4 Mol., sondern nur 3 Mol. Amm
verbraucht gerechnet werden.

W. Eschweiler[3]) bemerkt zur vorstehenden Ab
von Loesekann, dafs man auf 6 Mol. Formaldehyd
3 statt 4 Mol. Ammoniak als verbraucht setzen darf, w
wie Dieser that, mit Methylorange oder Cochenille als
titrirt. Wird dagegen Lackmus verwendet, so mufs
Legler (s. o.) 4 Mol. Ammoniak als verbraucht ansehen,
methylenamin auf Lackmus nicht basisch reagirt. Eben
Verhalten dieser Base gegen Phenolphtaleïn. Dagege
es auf Congoroth und Tropaeolin wie auf Methylor
Cochenille. Während Legler angab, dafs die Umsetzung
Formaldehyd und Ammoniak nach ganz kurzer Zeit be
fand Eschweiler, dafs bei Verwendung von etwa einpr
Ammoniakwasser ein ein- bis zweitägiges Stehen der
oder kurzes Erhitzen auf 100° zur Vollendung der
nöthig war.

R. Benedikt und A. Grüfsner[4]) haben den Ap
Zeisel[5]) zur Bestimmung des *Methoxyls* vereinfacht.

M. J. Schroeder[6]) kocht zum Nachweise von A

---

[1]) Ber. 1889, 1565. — [2]) JB. f. 1883, 1602. — [3]) Ber. 18
[4]) Chem. Zeitg. 1889, 872. — [5]) JB. f. 1886, 1958. — [6]) Arch.
27, 226; Chem. Centr. 1889a, 231 (Ausz.).

(Acetanilid) im *Phenacetin* 0,5 g des letzteren mit 5 bis 8 ccm Wasser, läfst erkalten und kocht das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure nebst etwas Kaliumnitrit. Werden nun einige Tropfen von Plugge's Reagens [1]) hinzugesetzt, so tritt beim Kochen noch in Gegenwart von 2 Proc. Antifebrin eine Rothfärbung ein.

E. Ritsert [2]) unterscheidet *Phenacetin* von *Acetanilid* in folgender Weise. Eine Lösung von Phenacetin in kalter concentrirter Schwefelsäure wird gelb auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure. Setzt man mehr von der letzteren hinzu, so fällt nach einiger Zeit ein rein citronengelber Farbstoff aus. Acetanilid giebt diese Farbenreaction nicht. Jener Farbstoff ähnelt sehr der Pikrinsäure, ohne aber mit dieser identisch zu sein.

Derselbe [3]) hat ferner Reactionen angegeben zur Unterscheidung von *Methacetin*, *Phenacetin* und *Acetanilid*.

M. J. Schroeder [4]) kocht *Phenacetin* (0,5 g), zum Nachweise von *Antifebrin* (Acetanilid) darin, mit Wasser (5 bis 8 ccm), filtrirt nach dem Erkalten, wobei das Phenacetin zum gröfsten Theile niederfällt, kocht das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure und etwas Kaliumnitrit, setzt etwas salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure hinzu und kocht wiederum. Sofern das Phenacetin auch nur 2 Proc. Antifebrin enthält, tritt eine Rothfärbung auf.

A. Haller [5]) hat eine Methode zur Trennung des *Camphers* und des *Borneols* aus der *Essenz* von *Rosmarin* angegeben. Die Abhandlung gestattet nicht wohl einen Auszug.

C. Wurster [6]) bedient sich des *Chinons* als Reagens auf *Amidosäuren*. Wenn eine siedende, wässerige Auflösung von *Tyrosin* mit einer Spur Chinon versetzt wird, so entsteht bald eine rubinrothe Lösung, welche auf Zusatz von Soda rothviolett oder blauviolett wird. Auch die freien *Amidosäuren* der *Fettreihe* geben die Rothfärbung mehr oder weniger leicht. Es wurde das Verhalten von *Glycocoll*, *Taurin*, *Asparagin*, *As-*

---

[1]) JB. f. 1872, 921. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 393 (Ausz.). — [3]) Daselbst 1889b, 707 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 555 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 376 (Ausz.). — [5]) Compt. rend. 108, 1308. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 392 (Ausz.).

paraginsäure und *Leucin* untersucht. *Sarkosin* giebt als hydrat mit Chinon keine Färbung, auf Zusatz von Sod aber eine prachtvolle Bordeauxfarbe auf. Auch *Ammoni* liefern unter gewissen Umständen mit Chinon rothviolet bungen.

Die Nienburger Weinsäurefabrik [1]) erklärt die Metho Goldenberg-Geromont [2]) als die zweckmäfsigste zur mung der *Weinsäure* im *Weinsäurerohmateriale.* Wen hefereiches Material mit kohlensaurem Kalium kocht, ein und mit Essigsäure zersetzt, so fallen mit dem Kaliumdit mehr oder weniger grofse Mengen brauner Flocken aus. statt der Essigsäure Salzsäure angewendet, so scheidet s fangs ebenfalls Weinstein aus, der sich aber in einem schusse der Säure unter Hinterlassung jener Flocken wied Letztere verbrauchen nach völligem Auswaschen eine erh Menge Alkali.

P. Boessneck [3]) empfiehlt zur Bestimmung der *We* in *Weinhefen* folgende Modification der Goldenberg-Gero schen [4]) Methode. 10 g der Hefe läfst man mit 15 ccm Sa vom specifischen Gewicht 1,1 und 15 ccm Wasser einige S unter Rühren stehen und verdünnt das Ganze auf 203 ccm Filtrate macht man 100 ccm stark alkalisch mit kohlen Kalium, kocht längere Zeit, filtrirt, wäscht aus, nimmt mi säure die alkalische Reaction fast fort, verdampft auf etwa fügt nach dem Erkalten vorsichtig 5 bis 6 ccm Eisessig erwärmt etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade, verset 100 ccm 98 bis 100procentigen Alkohols und rührt einige Z Nach zwei Stunden wird filtrirt, mit Alkohol gewasche 20 ccm der Waschflüssigkeit, mit 20 ccm Wasser verdünnt Zusatz von Phenolphtaleïn bereits durch einen Tropfen $^1/_2$ N lauge gebläut werden. Darauf wird der Niederschlag von K ditartrat in der Hitze titrirt.

N. v. Lorenz [5]) vertheidigt Seine [6]) Methode zur Bestin

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 160. — [2]) JB. f. 1888, 2572. — [3]) Chem 1889, 356. — [4]) JB. f. 1883, 1606; f. 1888, 2572. — [5]) Chem. Zeit 693. — [6]) JB. f. 1888, 2572.

der *Weinsäure* in weinsäurehaltigen Rohmaterialien gegen die Bemerkungen von Goldenberg und Geromont[1]), der Nienburger Weinsäurefabrik[2]) und von Boessneck[3]). Die Angabe von Goldenberg und Geromont, dafs das mit überschüssiger Essigsäure gefällte Kaliumditartrat hartnäckig Essigsäure zurückhalte, ist unrichtig. Ein Ueberschufs dieser Säure ist erforderlich, um alle Weinsäure auszufällen. Dabei fallen nicht mehr humöse, saure Stoffe aus als bei dem ursprünglichen Verfahren von Goldenberg und Geromont, welches W. Fresenius[4]) beschrieben hatte.

O. Ottavi[5]) empfiehlt zur Bestimmung des *Kaliumditartrats* in *Rohweinsteinen* und *Weinhefen* die sogenannte Methode „à la casserôle“, welche Er in folgender Weise beschreibt: Man trägt 50 g Rohweinstein oder Hefe in einen Liter siedenden Wassers in einer Schale ein, kocht 10 Minuten, läfst zwei bis drei Minuten absitzen, decantirt und läfst 12 Stunden stehen. Sodann wird die Mutterlauge abgegossen, die Krystallmasse rasch dreimal mit zusammen einem Liter kalten Wassers abgespült, bei 100° getrocknet und gewogen. Das gefundene Gewicht in Grammen wird mit 2 multiplicirt, 10 hinzugefügt und die Summe als Procentgehalt der Waare an Kaliumditartrat angegeben.

Nach P. E. Allessandri[6]) giebt die Methode „à la casserôle“ nie die richtigen Gehalte an *Kaliumditartrat* in *Weinsteinen* und *Hefen* an. Dies ist auf folgende Ursachen zurückzuführen: Bei der Decantation kann Weinstein im Rückstande und ferner ein Theil des letzteren suspendirt bleiben. Die Correction für das in der Mutterlauge verbleibende Ditartrat ist nur empirisch bestimmt worden.

O. Ottavi[7]) und P. E. Allessandri[8]) machten noch weitere unwesentliche Bemerkungen über denselben Gegenstand.

R. Gans[9]) hat die in Borgmann's Handbuche[10]) der Wein-

---

[1]) JB. f. 1888, 2572. — [2]) Dieser JB., S. 2452. — [3]) Daselbst. — [4]) JB. f. 1883, 1606. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 83 (Ausz.). — [6]) Daselbst (Ausz.). — [7]) Chem. Centr. 1889a, 84 (Ausz.). — [8]) Daselbst (Ausz.). — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 669. — [10]) Wiesbaden 1884, S. 39, 41.

analyse angegebene Methode zur Bestimmung des *Wein* und der *freien Weinsäure* im *Weine* einer Prüfung unterw aus welcher Er die Unzuverlässigkeit jener Methode abl Nach dieser verdampft man 50 ccm Wein zur Syrupdicke, nach dem Erkalten etwa 70 ccm Alkohol von 96 Proc. Rühren hinzu, filtrirt nach 12 Stunden, wäscht den Nieders mit Alkohol völlig aus, löst ihn in heifsem Wasser und t mit $^1/_{10}$-Normallauge. Es resultirt auf die Art der Weinsteing des Weines. Zur Bestimmung der freien Weinsäure wir obige alkoholische Filtrat mit Wasser auf ein bestimmtes V verdünnt, die eine Hälfte des letzteren genau mit Kali neutralisirt, mit der anderen Hälfte vereinigt, sodann der Al verjagt, die syrupdicke Flüssigkeit wie oben mit Alkohol g und der Niederschlag titrirt. Aus seinem Mehrgehalte an V stein gegenüber der ersten Fällung wird die freie Weinsäur rechnet.

R. Williams[1]) bemerkte zur Bestimmung der *Citronen* im *Citronensafte* durch Titrirung, dafs man dabei nicht *Lac* als Indicator anwenden dürfe, da neutrales Alkalicitrat Lac bläue. Man soll *Phenolphtaleïn* verwenden. Um eine Verfälsc mit anderen Säuren nachzuweisen, mufs man den concentr Citronensaft mit Natronlauge neutralisiren, überschüssige 2 centige Chlorcalciumlösung hinzufügen, nach einigem Erwä filtriren, Filtrat und Waschwasser stark einengen, die etwa n dings entstandene Fällung ebenfalls abfiltriren, beide Ni schläge glühen, den Rückstand in Normalsalzsäure lösen das Filtrat mit Normallauge zurücktitriren, um die wirklich handene Citronensäure zu finden.

B. Fischer[2]) berichtete über die Verunreinigungen *Salicylsäure* des Handels und über deren Nachweis. Zur stimmung der *Kresotinsäuren* bedient Er sich des von Pres und Ewell[3]) vorgeschlagenen Princips der acidimetris Titrirung des Musters, um das mittlere Molekulargewicht d ihm enthaltenen Säuren zu bestimmen. Um genauere Ergeb

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 396 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 198 (Aus [3]) JB. f. 1888, 2571.

, entfernt man aus 80 g des Präparates die Hauptmenge ylsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Calcium, Ein- Krystallisirenlassen des salicylsauren Calciums, Ab- und noch dreimaliges Auskrystallisirenlassen des Cal- ylates, wonach eine Mutterlauge resultirt, welche etwa Theile Salicylsäure und Kresotinsäure enthält. Nun- rd das Säuregemisch durch Salzsäure abgeschieden, mit extrahirt, der getrocknete Auszug gewogen und mit ser titrirt. Für den schnellen Nachweis der Kresotin- dient die Thatsache, dafs reine Salicylsäure unter nicht schmilzt, während eine 14 Proc. Kresotinsäure ent- in siedendem Wasser teigartig wird, und eine 30 pro- darin schmilzt. Man sättigt zur Anstellung dieser 3 g des Präparats mit kohlensaurem Calcium, scheidet iederholte Krystallisation die Hauptmenge des salicyl- Calciums aus, sättigt mit Salzsäure und kocht. Wenn ter 3 bis 5 Proc. Kresotinsäure enthielt, so schmelzen dreimaligem Auskrystallisiren erhaltenen Säuren unter n Wasser. Um *α-Oxyisophtalsäure* [1]) in der Salicylsäure eisen, destillirt man diese mit Wasserdampf, wobei jene s leichtes, graues Pulver oder in Wärzchen zurückbleibt. schmilzt bei 300 bis 305°, ist sehr wenig in Wasser, n Aether, leicht in Alkohol löslich. Durch überschüssiges sser wird sie gefällt. Ihr Silbersalz ist schwer löslich.

. Rawson [2]) gab einige Reactionen für *Tannin* und *ure* an. Chlorammonium und Ammoniak erzeugen mit sungen sofort einen weifsen Niederschlag, der rasch raun wird. Gallussäure giebt keine Fällung, aber eine ung. Beide Säuren liefern bei Zusatz von Chlorwasser n von Ammoniak zu ihren Lösungen eine schöne Roth- Ein Gemisch von Ferricyankalium und Ammoniak ruft ne dunkelrothe Färbung hervor.

Gantter [3]) titrirt den *Gerbstoff* in der Hitze mit über- m übermangansauren Kalium in schwefelsaurer Lösung

f. 1878, 783 f. — [2]) Chem. News 59, 52. — [3]) Zeitschr. angew. 9, 577.

ohne Anwendung von Indigocarmin als Indicator. Der Ue
schufs an Permanganat wird durch eine bekannte Menge O
säure reducirt, darauf mit Permanganat bis zur rothen Fär
zu Ende titrirt. 1 g *Tannin* verbraucht zur völligen Oxyd
in der Siedehitze 3,988 g Kaliumpermanganat, welchen 7,9
Oxalsäure entsprechen. In Auszügen von *Eichenrinde* erg
sich dieselben Gerbstoffgehalte aus der Differenz der Gewicht
Trockensubstanz vor und nach dem Ausfällen durch Haut,
durch Titriren nach obiger Methode vor und nach der Behand
mit Haut. Dagegen ergab unter sonst gleichen Umständen
Verfahren von Löwenthal-Schröder[1]) nur etwa halb so
Tannin wie die beiden vorstehenden Methoden. Zur Ausfüh
Seiner Methode empfiehlt Gantter eine Auflösung von 3,9
Kaliumpermanganat im Liter, wovon 1 ccm 0,001 g Tannin
spricht, und eine Lösung von 7,951 g krystallisirter Oxal
im Liter, welche 1 Vol. der Permanganatlösung reducirt.
Eichenrindenauszug wird mit 10 g Rinde bereitet und die Lö
auf einen Liter gebracht. Man erhitzt 10 ccm dieser Flüssi
nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure fast
Sieden, versetzt wiederholt mit je 1 ccm der Permanganatlö
bis die Rothfärbung nur noch langsam verschwindet, erw
zum Sieden und bringt nun die Oxydationsflüssigkeit nur
tropfenweise hinzu, wobei man jedesmal die völlige Entfär
der letzteren abwartet. Wenn der gegen das Ende der Titri
ausfallende braune Niederschlag sich beim Kochen nicht
löst, so wird noch etwa 1 ccm Permanganatlösung hinzuge
nochmals gekocht und nun in der Hitze mit einem gemess
Volum der Oxalsäurelösung vermischt, bis der dichte br
Niederschlag verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell gewo
ist. Schliefslich titrirt man mit Permanganat bis zur schwa
Rothfärbung, wie bei der Bestimmung von Oxalsäure. Die D
renz zwischen den Cubikcentimetern der verbrauchten Oxydat
flüssigkeit und der angewendeten Oxalsäurelösung giebt d
den scheinbaren Procentgehalt der Rinde an Gerbstoff an.
gleiches Volum (10 ccm) des Rindenauszuges wird nach

[1]) Vgl. Löwenthal, JB. f. 1877, 1083, auch Procter, JB. f. 1886, 1

mit Haut ebenso titrirt, der wirkliche Verbrauch an
anat von Obigem abgezogen. Der Unterschied ergiebt den
Procentgehalt an Gerbstoff. Bei dieser zweiten Titrirung
h gewöhnlich ein so geringes Reductionsvermögen, dafs
technische Zwecke vernachlässigt werden kann.

ger[1]) gab Reactionen des *Sulfonals* an. Wird dieses mit
Milchsäure zusammengeschmolzen, so tritt ein leichter
nach Buttersäure auf. Wasser erzeugt mit der Schmelze
fse, beim Erwärmen sich lösende Fällung. *Carbolsäure*
sich klar mit Sulfonal unter Austreten von Schwefel-
off. Nach längerer Einwirkung wird ein saurer Körper
eden. Sulfonal und *Weinsäure* schmelzen zu einer dicken,
ht bräunenden Flüssigkeit zusammen, nachdem zuerst
Krystalle sublimirten. Bei weiterem Erhitzen destillirt
re, deren Bleisalz wenig löslich ist.

französischen Zollbehörden[2]) lassen behufs des Nach-
nes Gehaltes an *Saccharin*[3]) 20 g der zu prüfenden Sub-
t 1 Vol. Wasser mischen, darauf 5 Tropfen Schwefel-
nzufügen und mit einem der ganzen Masse gleichen
Aether ausschütteln. Die Aetherschicht wird darauf ver-
und der Geschmack des Rückstandes geprüft. Dieser
nach Zucker, wenn Saccharin zugegeben ist.

Haas[4]) fand, dafs mehrere *Weine* bei der Prüfung nach
tein[5]) einen *Saccharin*gehalt anzeigten, nicht aber beim
n von Schmitt[6]). Von *Weinbestandtheilen* gaben *Bern-
e*, *Weinsäure* und *Citronensäure* die Boernstein'sche
nreaction. Das Gleiche gilt für *Rohrzucker* und unter
Verhältnissen auch für Resorcin. Es ist daher rath-
ine nach Schmitt's Methode auf Saccharin zu prüfen.
eben dem Saccharine Salicylsäure vorhanden ist, so mufs
i gleiche Theile des zu prüfenden *Nahrungsmittels* an-
in deren einem man die bereits vorhandene Salicylsäure
risch bestimmt, während man in dem zweiten Theile

---

em. Centr. 1889a, 393 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 615. —
885, 2098 f. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 651 (Ausz.). — [5]) JB. f.
. — [6]) JB. f. 1887, 2449.

nach Schmitt das Saccharin durch Schmelzen mit Aetzna in Salicylsäure überführt, um darauf die Totalmenge der letzt im Aetherauszuge colorimetrisch zu bestimmen. Hat durch Schmelzen die Menge der Salicylsäure zugenommen, so Saccharin zugegen. In zweifelhaften Fällen ist zur Controle Verfahren von Herzfeld und Reischauer[1]) anzuwenden.

J. Remsen und W. M. Burton[2]) haben die Wirkung dünnter Säuren auf *Benzoësäuresulfinid*[3]) studirt und das *charin*[3]) des Handels untersucht. Benzoësäuresulfinid geht Kochen mit verdünnter Salzsäure zuerst in *o-Sulfaminbenzoës* $C_6H_4(COOH)SO_2NH_2$, über, aus welcher sodann saures *o-s benzoësaures Ammonium*, $C_6H_4(COOH)SO_3NH_4$, entsteht. Umwandlung in dieses Salz erfolgt am schnellsten (in 30 Minu beim Kochen des Sulfinids mit Salzsäure der Zusammenset $1\,HCl + 8$ oder $10\,H_2O$. Die neben dem Sulfinide im Hand saccharin noch vorhandenen Körper, *p-Sulfaminbenzoësäure* saures *o-sulfobenzoësaures Kalium*, werden durch siedende S säure nicht angegriffen. Zur Untersuchung des käuflichen charins kocht man etwa 2 g des letzteren mit 100 ccm verdün Salzsäure eine Stunde lang unter Rückflufs, dampft sodann 15 ccm ein, sammelt nach dem Erkalten die in glänzenden Ta abgeschiedene *p-Sulfaminbenzoësäure* auf einem gewogenen Fi wäscht sie mit kaltem Wasser, trocknet bei 80° und wägt. Filtrat wird vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rü stand gewogen. Sodann erhitzt man diesen mit concentri Schwefelsäure, glüht und wägt das erhaltene schwefels Kalium. Aus dessen Menge wird das im Saccharin ursprüng vorhandene *saure o-sulfobenzoësaure Kalium* berechnet. Z man diese Menge von dem Gewichte des obigen Verdampfu rückstandes ab, so erhält man das saure o-sulfobenzoës Ammonium und durch Rechnung das *Benzoësäuresulfinid*, welchem jenes Salz hervorgegangen ist. In zwei Mustern Handelssaccharin fanden Dieselben 42,18 bis 43,80 resp. 47,95 48,65 Proc. reines Sulfinid. Da somit das technische Sacch

[1]) JB. f. 1888, 2576. — [2]) Am. Chem. J. 11, 403. — [3]) JB. f. 1885, 2 f. 1886, 1554, 2074 f.

er als 50 Proc. des eigentlichen Süſsstoffes enthält, so darf icht sagen, daſs es (wie das reine Sulfinid) 300 mal so süſs r Rohrzucker sei, sondern man kann ihm nur eine 125 bis l so groſse Süſsigkeit beilegen.

. Fahlberg[1]) bemerkte Folgendes zu der Abhandlung von en und Burton[2]) über das *technische Saccharin.* Letzteres t nach Ihm kein *o-sulfaminbenzoësaures Kalium.* Wahrlich haben Jene das dem Saccharin gewöhnlich in einer bis zu 0,5 Proc. anhaftende Chlorkalium für o-sulfaminësaures Kalium genommen. Was die von Remsen und n empfohlene Methode zur Bestimmung der einzelnen Beheile des Handelssaccharins anbelangt, so bemerkt Der- daſs auch die p-Sulfaminbenzoësäure durch verdünnte ure in p-sulfobenzoësaures Ammonium verwandelt werde. Saccharin *(o-Benzoësäuresulfinid)* ist 500 mal so süſs als rose, dasjenige des Handels nur 300 mal, da es nicht mehr Proc. Reingehalt besitzt.

h. E. Guignet[3]) hat Verbindungen von *Kupferoxyd* mit , *Zuckerarten* und *Mannit* dargestellt. Stärke nimmt aus roxydammoniaklösung Kupferoxyd auf und bildet eine blaue, niakhaltige Verbindung, welche in feuchtem Zustande bei s Ammoniak abgiebt und grün wird. Bei längerem Digemit Ammoniakwasser löst sich die Substanz theilweise auf. ösung enthält Kupferoxyd und *lösliche Stärke.* Ebenso verich *Inulin.* Kupferoxydammoniak fällt keinen Zucker, im satze zum schwefelsauren Kupferoxyd-Ammonium, welches weder *Saccharose* noch *Milchzucker*, wohl aber *Dextrose*, *ose* und *Galactose* ausfällt. Da *Invertzucker* nicht gefällt so ist derselbe nicht ein einfaches Gemisch von Dextrose Lävulose, sondern eine Verbindung beider Zuckerarten. erbindung von Dextrose mit Kupferoxyd wird durch Ausen ammoniakfrei. Sie löst sich sehr schwer in Wasser, in Ammoniak. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung

---

Chem. Zeitg. 1889, 1603. — [2]) Dieser JB., S. 2458. — [3]) Compt. 09, 528.

wird Kupferoxydul gebildet, welches in Lösung ve
Mannit und *Dulcit* geben mit der Lösung von schwefels
Kupferoxydammonium sofort blaue Niederschläge, welche
Ammoniak mit blauer Farbe lösen. Diese Lösungen
beim Kochen unverändert. *Gummiarten* und *Pectinstoffe*
das Reagens nicht. Letzteres kann in der *Pflanzenanalys*
wendung finden.

C. Vincent und Delachanal[1]) haben gefunden, daſ
der *Sorbit* durch ammoniakalisches Kupfersulfat vollstän
fällt wird, wobei eine Verbindung des *Sorbits* mit *Kup*
entsteht.

Ch. E. Guignet[2]) machte einige Bemerkungen zu de
stehenden Artikel.

A. v. Asbóth[3]) hat die Methoden zur Bestimmu
Stärke besprochen. Nach Seiner[4]) Methode hat Er, in
einstimmung mit Monheim[5]), Seyfert[6]) und Lintne
Getreide mehr Stärke gefunden als nach dem Verfahr
Letzteren, während Er früher[8]) für reine Stärke nach beid
thoden die gleichen und für Maisstärke nur wenig abwei
Resultate erhalten hatte. Die Ursache der höheren Re
Seiner Methode bei der Untersuchung von Getreide lie
Theile daran, daſs Fett zugegen ist, welches entweder frei
säuren enthält oder solche Fette, die durch Barytwasser
verseift werden. Aber auch nach dem Ausziehen des
durch Aether ergab Asbóth's Methode noch etwa 3 Proc.
mehr als diejenige von Lintner. Dies liegt daran, d
letzterer Methode im Rückstande noch Stärke verbleibt.
gegen den Angaben von Schreib[9]) erhielt Er nach
Verfahren für *Reisstärke* gut übereinstimmende Resultate
erst, nachdem das Fett entfernt worden war.

C. J. Lintner[10]) machte Bemerkungen zu dieser Abha
von v. Asbóth über die Methoden zur Bestimmung der

---

[1]) Compt. rend. 109, 615. — [2]) Daselbst, S. 645. — [3]) Chem
1889, 591, 611. — [4]) JB. f. 1887, 2464. — [5]) JB. f. 1888, 2577. —
selbst. — [7]) Daselbst. — [8]) Daselbst, S. 2806. — [9]) Daselbst, S. 2
[10]) Chem. Zeitg. 1889, 836 (Corresp.).

nert daran, wie Er bereits früher[1]) darauf hingewiesen afs es keine Lintner'sche Methode zur Stärkebestimmung Er selbst läfst, als allein brauchbare, diejenige Methode en, welche in S. Märcker's Handbuch der Spiritus-ion beschrieben ist[2]). Dieses Verfahren wird vielfach licherweise als Lintner'sches bezeichnet. An gleicher st auch ausgeführt worden, warum die Bestimmung der mit Baryt oder Kalk keine durchaus zuverlässigen Re-geben kann[3]). — A. v. Asbóth[4]) erwiderte, dafs Er unter on Monheim[5]) eingeführten Namen der Lintner'schen e ebenfalls die im obigen Handbuche (daselbst) beschrie-erstanden habe. Was die verschiedenen Verbindungen *rke* mit Baryt anlangt, so erinnert Er an Seine frühere).

Hanofsky[6]) berichtete über die Untersuchung des käuf-*Dextrins*. Es sind zu bestimmen: *Dextrin*, *Stärke*, *Zucker*, und *Wasser*. — Um die in kaltem Wasser löslichen Stoffe immen, behandelt man 25 g der Waare mit Wasser, bringt ccm und benutzt das Filtrat zur Ermittelung des Gehaltes *tose*, Dextrin resp. *Säure*. — Die Maltose wird mit vier-rdünnter Fehling'scher Lösung nach Soxhlet's[7]) Angaben it. — Behufs der Verzuckerung bringt man 50 oder der Flüssigkeit auf etwa 200 ccm, kocht zwei Stunden ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125, neutralisirt, ver-auf 500 ccm und titrirt die entstandene Dextrose mit g'scher Lösung. Angenommen, dafs 100 g der ursprüng-Substanz D Gramm Dextrose geliefert hätten, so würde ren Procentgehalt an Dextrin zu 0,9 (D—1,05 m) ergeben, m die gefundenen Procente Maltose bedeutet. — Die Aci-er Lösung wird mit Hülfe von $^1/_{10}$-Normallauge und htaleïn ermittelt. — Wenn das käufliche Dextrin beim n viel Stärke hinterläfst, so mufs dereu Volum berück-

---

3. f. 1888, 2577. — [2]) 3. Aufl., S. 113; 4. Aufl., S. 94; JB. f. 1888, - [3]) Vgl. auch Monheim sowie Lintner, JB. f. 1888, 2577. — Zeitg. 1889, 836 (Corresp.). — [5]) Daselbst 1888, 693; nicht in den JB. ngen. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 573 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1880, 1011 ff.

sichtigt werden. Da nun die Stärke das spec. Gewicht 1,6 sitzt, so findet man die Anzahl der von 100 abzuziehenden C centimeter mittelst Dividiren der aus den 25 g Dextrin erhalt Gramme Rückstand durch 1,6. Letzterer besteht fast ausschl lich aus Stärke. — Zur Bestimmung der letzteren kocht 2,5 bis 3 g des Rückstandes unter Rückflufs mit 200 ccm W und 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 zwei Stu lang, neutralisirt, bringt auf 500 ccm und titrirt die entstan Dextrose mit Fehling'scher Lösung, um darauf aus den fundenen Procenten Dextrose die Stärke zu berechnen. — Wasser bestimmt man durch Trocknen der Waare bei 110 Die Differenz zwischen 100 und der Summe der Procentge an Maltose, Dextrin, Stärke, Wasser und Asche zeigt den G der Substanz an fremden *organischen* Stoffen an.

F. Soeldner[1]) berichtete über die Bestimmung der *Dias*wirkung eines *Malzextractes*.

E. Steiger[2]) machte Mittheilungen über die Bestimm der *Galactose* durch Wägen des von ihr aus Kupferoxyd r cirten Oxyduls.

Bourquelot und Grimbert[3]) haben die neueren Arb über das Reductions- und Rotationsvermögen der *Zucker* übersichtlich zusammengestellt, sowie auch die neueren Abh lungen über die Bestimmung der Zuckerarten mit Hülfe j Constanten.

A. Borntraeger[4]) hat weiter[5]) über die Bestimmung *Zuckers* und über die *polarimetrischen Untersuchungen si Weine* gearbeitet. Um in diesen einerseits die Fehling-So let'schen[6]) Titrirungen und andererseits die polarimetris Beobachtungen ausführen zu können, bereitet Er die Wein folgender Weise vor. Man neutralisirt diese in der Kälte genau Alkalilauge, dampft etwas ein, um den Alkohol zu verjagen, fä der Kälte mit mäfsigen Mengen Bleiessig aus, füllt zum urspr

[1]) Chem. Centr. 1889b, 712 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 444. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 200 (Ausz.). — [4]) Zeitsch. angew. C 1889, 477, 505, 538. — [5]) JB. f. 1888, 2606. — [6]) JB. f. 1878, 1075; f. 1011 ff.

olume auf und filtrirt durch trockenes Papier. Das Filtrat, neutral oder schwach sauer, nicht aber alkalisch reall, ist nach eintägigem Stehen ohne weiteres geeignet optischen Beobachtungen und, nach zweckentsprechender ung, auch für die Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen. seither von Ihm untersuchten *weifsen* und *rothen Weinen*, fslich der tiefrothen Verschnittweine aus Sicilien und hat Er eine genügende Aufhellung durch den Bleiessig um die Filtrate im Halbschatten-Saccharimeter von t und Hänsch[1]) im Rohre von 20 cm Länge beobachten en, ohne dafs die Flüfsigkeiten alkalische Reaction getten. Die tiefbraunen *Malagaweine* bedurften dagegen, Rohre von nur 5 cm Länge untersucht zu werden, so essig, dafs stets ein alkalisches Filtrat resultirte. Diese behandelt man daher zweckmäfsig zunächst in obiger macht aber dann das Filtrat mit Essigsäure neutral hwach sauer und bringt es aufs doppelte Volum, um es re von 10 cm Länge zu beobachten. Die gefundene ist natürlich hier mit 4 zu multipliciren, um die Roles ursprünglichen Weines für eine 20 cm lange Schicht en. Auch bei der Titrirung des Zuckers ist der stattn Verdünnung aufs doppelte Volum Rechnung zu tragen. einem Weine *Saccharose* aufzufinden, erhitzt man den-15 Minuten lang mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure vom spec. Ge-1 auf 65 bis 70°, um nach dem Erkalten zu neutralisiren e oben weiter zu verfahren. Anstatt aus den Resultaten rirungen und der directen optischen Beobachtungen zu en, wie viel *Dextrose* und wie viel *Lävulose* ein sacchaer, süfser Wein enthält, räth Derselbe, auf Grund der n für die Saccharimeter und Polarimeter angegebenen ungsarten, einfach festzustellen, ob sich die eine oder ere Zuckerart im Ueberschusse vorfindet, oder ob ihre gleich grofs sind. Da das von Ihm befolgte Verfahren bereitung der Weine in manchen Punkten von den durch vorgeschlagenen abweicht, so hat Derselbe die Ge-

———

. f. 1879, 1085.

nauigkeit des Seinigen nachzuweisen versucht. Bei den d
zielenden, bis jetzt angestellten Untersuchungen wurde gefun
daſs man bei der Analyse von Süſsweinen den Einfluſs der C
centration der Lösungen von Invertzucker, Dextrose und L
lose auf das spec. Drehungsvermögen dieser Zuckerarten
nachlässigen kann. Das Resultat der Titrirungen ist
Invertzucker und nicht auf Dextrose zu berechnen. Der Alk
muſs, wenigstens aus alkoholreichen und stark süſsen Wei
namentlich bei Gegenwart von viel überschüssiger Lävu
entfernt werden, da sonst die polarimetrischen Beobachtun
zu niedrige Resultate liefern würden. Bei diesen Beobachtun
und den später anzustellenden Berechnungen ist natürlich
Temperatur zu berücksichtigen. Beim Verdampfen genau
tralisirter süſser Weine auf dem Wasserbade, sei es vor
nach der Behandlung mit Salzsäure (Inversionsprobe), wird w
das Reductions- noch das Rotationsvermögen des Weinzuc
verändert, selbst wenn man zur Syrupconsistenz verdam
sollte. Es wurde vorgeschrieben, die eingedampften Flüssigke
erst am folgenden Tage zu polarisiren, weil Derselbe gefun
hat, daſs eine Invertzuckerlösung, selbst nach dem Eindun
in der Kälte über Schwefelsäure und dem Wiederauffüllen
ihr ursprüngliches Volum, zunächst etwas zu schwach dre
aber am folgenden Tage ihr volles Polarisationsvermögen wie
gewonnen hatte. Die einfache Neutralisation entgeisteter S
weine mit Kali- oder Natronlauge bedingt keine Aenderung
Drehungsvermögens des Zuckers. Es ist sehr darauf zu ach
daſs die neutralisirten Süſsweine, wie dies bei Gegenwart
Carbonaten in der Aetzlauge vorkommen kann, beim Verdam
keine alkalische Reaction annehmen, da anderenfalls das Drehu
vermögen herabgedrückt werden würde. Neutralisirte W
bedürfen zur Entfärbung viel weniger Bleiessig als die sau
Flüssigkeiten. *Amylinhaltiger Stärkezucker* dreht und redu
nach dem Verdampfen seiner neutralen wässerigen Lösun
ebenso stark wie zuvor. In mehreren Mustern von ***Rosinen*** f
Derselbe fast genau *Invertzucker*, d. h. beinahe gleiche ***Me***
Dextrose und *Lävulose*.

Politis[1]) hat eine Methode zur schnellen Bestimmung cirendem *Zucker* mit Kupferlösung angegeben. Man Zuckerlösung zu überschüssiger Kupferlösung fliefsen t den Ueberschufs der letzteren mit Jodkalium und efligsaurem Natrium zurück. Die Kupferlösung ent- Liter 24,95 g Kupfervitriol, 140 g Seignettesalz und natron, die Hyposulfitlösung 24,8 g unterschwefligsaures im Liter. Die zur Feststellung des Titers der letzteren Jodlösung fafst 12,7 g Jod im Liter. Zur Ausführung nmung kocht man 50 ccm der Kupferlösung mit 10 ccm erlösung, bringt auf 100 ccm und filtrirt. 50 ccm des verden schwach angesäuert, mit Jodkalium und Stärke- rsetzt, um sodann mit der Hyposulfitlösung das in Frei- tzte Jod zu bestimmen, welches dem nicht reducirten yde entspricht.

oldenhauer[2]) bedient sich zur Erkennung kleiner ngefällten Kupfers, bei der Titrirung von *Zucker* nach Papierstreifen, die mit Ferrocyankalium und Weinsäure sind. Schon kleine Mengen Ammoniak beeinträchtigen tate. Daher müssen die Zuckerlösungen frei sein von k und solchen Stoffen, welche mit caustischen Alkalien eugen.

orsellini[3]) untersuchte den Einflufs, welchen das *(Benzoësäuresulfinid)*[4]) auf die Reactionen der *Glycose*) ausübt. Saccharin reducirt die Fehling'sche Lösung längerem Erhitzen nicht. Dagegen beeinträchtigt es ction von Metalloxyden durch die Dextrose und kann Reduction, bei Vorhandensein von wenig Glycose, ganz n. Dieser Einflufs verschwindet bei der Reaction mit 'scher Lösung, wenn mehr Alkali hinzugefügt wird. ction von Indigo durch Glycose, in Gegenwart von Soda, h Saccharin nur verzögert, während dagegen die Rück- blauen Färbung an der Luft viel schneller bei Gegen-

n. Centr. 1889 b, 390 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1338. — m. farm. [4] 10, 137. — [4]) JB. f. 1885, 2099; f. 1886, 1554, 2074 f.

wart als in Abwesenheit von Saccharin erfolgt. Dieser beeinträchtigende Einflufs des Saccharins auf die reducirende Wirkung der Dextrose macht sich auch bei der Untersuchung *diabetischer Harne* geltend. Ferner wird die *Gährung* der Dextrose mit Bierhefe durch Saccharin gestört. Dagegen beeinflufst letzteres in keinerlei Weise das optische Drehungsvermögen jener Zuckerart. Es kann somit in diabetischen Harnen der *Zucker* nicht auf chemischem Wege, sondern nur mit Hülfe der Polarisationsapparate bestimmt werden, sofern die Patienten Saccharin zu sich genommen hatten.

F. G. Weichman[1]) machte ausgedehnte Mittheilungen über die Bestimmung geringer Mengen von *Invertzucker* mit Hülfe alkalischer Kupferlösungen in Gegenwart von Saccharose. Er giebt der alten Fehling'schen Methode den Vorzug, da sie für praktische Zwecke hinreichend genau und überdies rasch ausführbar sei.

E. Hiller[2]) fand, dafs bei der Bestimmung von *Invertzucker* im *Rohrzucker* mit Fehling'scher Lösung auch letzterer an der Reaction Theil nimmt, und zwar um so mehr, je mehr Rohrzucker zugegen ist. Er hat nun für Gemische von Rohrzucker und Invertzucker, welche 20, 50 und 80 Proc. Rohrzucker enthielten, festgestellt, wie viel Invertzucker mit Fehling'scher Lösung gefunden wird, wenn man das aus dem entstehenden Kupferoxydul erhaltene Kupfer wägt.

Nach Scheller[3]) eignet sich das Soldaini'sche Reagens[4]) besser zur Erkennung von *Invertzucker* im *Rohzucker* als die Fehling'sche Lösung. — Dazu bemerkt Herzfeld[5]), dafs es Ihm auch nach der von Scheller gegebenen Vorschrift nicht gelungen sei, eine gleichmäfsige Soldaini'sche Lösung zu erhalten. Letztere sei daher vorläufig zu quantitativen Bestimmungen nicht brauchbar. — Nach Drenckmann[6]) kann man mit Soldaini's Reagens in einem *Rohrzucker* mit Sicherheit

---

[1]) Monit. scientif. [4] 3, 231; Ann. chim. farm. [4] 9, 373; 10, 18. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 709 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 1014 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 82 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1876, 1033. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 82 (Ausz.). — [6]) Daselbst (Ausz.).

ger als 0,05 g *Invertzucker* nachweisen, während es bei ng solcher Zucker mit Fehling'scher Lösung unent- leibe, ob eine etwa eintretende Reduction wirklich von er herrühre.

feld[1]) bemerkte ferner, daſs es bei Eintreten einer Re- er Soldaini'schen (l. c.) Lösung nicht immer sicher wirklich Invertzucker vorliege. — Auch H. Schulz[2]) merkungen über die Methode von Soldaini.

ller[3]) erhält eine Soldaini'sche[4]) Lösung von constanter setzung durch Auflösen von 15,8 g reinem Kupfersulfat Potasche in je 100 ccm, Vermischen und Eingieſsen n in eine Lösung von 594 g Kaliumdicarbonat in Wasser ıme 1700 ccm), worauf eine Stunde auf dem Wasser- tzt, erkalten lassen und auf zwei Liter gebracht wird. Reagens enthält 0,002 g Kupfer. Man kann auch das at direct der heiſsen Auflösung des Dicarbonates hinzu- Minuten lang erhitzen, erkalten lassen und Auffüllen. Demselben bereitete Reagens hatte in drei Monaten satz gebildet.

ellet[5]) empfiehlt zur Bestimmung des *Invertzuckers*, Lösungen von Fehling und Soldaini[4]) eine solche Seignettesalz, 100 g kohlensaures Natrium, 70 g Kupfer- l 7 g Salmiak in einem Liter. 100 ccm dieser Flüssig- tzt man mit 50 ccm der Invertzuckerlösung (5 g im wärmt eine halbe Stunde lang im Wasserbade, filtrirt fällte Kupferoxydul ab, wäscht, glüht und wägt. 1 Thl. altenen Kupferoxyduls entspricht 0,25 Thln. Invertzucker. sind nicht erforderlich.

egler[6]) gab eine Vorschrift zur Darstellung des 'schen[4]) Reagens. Man löst 12,77 g Kupfervitriol in asser, fällt mit Natronlauge, wäscht den Niederschlag, hn in Wasser, fügt 597,7 g Kaliumdicarbonat hinzu und

---

chr. angew. Chem. 1889, 82 (Ausz.). — [2]) Daselbst (Ausz.). — c. Ind. J. 8, 1014 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1876, 1033. — [5]) Zeitschr. m. 1889, 203 (Ausz.). — [6]) Chem. Centr. 1889 b, 711 (Ausz.); Ind. J. 8, 1014 (Ausz.).

bringt das Ganze auf etwa zwei Liter. Darauf wird auf 4[...] hitzt, bis das Kaliumdicarbonat sich gelöst hat, sodann über [...] Flamme auf etwa 60 bis 70°, bis alles Kupferoxydhydrat in L[...] gegangen ist. Darauf kocht man noch 1 bis 1,5 Stunden [...] Zersetzung des Dicarbonates, füllt nach dem Erkalten zu [...] Litern auf und filtrirt. 100 ccm dieser Lösung enthalten 0,1[...] Kupfer.

E. Soldaini[1]) hebt hervor, dafs zur Darstellung der s[...] Soldaini'schen[2]) Lösung oft mehr Kupfersalz vorgeschr[...] werde, als die angegebene Menge Kaliumdicarbonat lösen k[...] Dies ist auch bei der Vorschrift von Bodenbender [...] Scheller[3]) der Fall, wie Soldaini durch Versuche nach[...] Er stellt eine Flüssigkeit dar durch Lösen von 3,464 g Ku[...] vitriol und 297 g Kaliumdicarbonat in einem Liter. Mit [...] dieser Lösung kann man noch 0,0005 g *Glycose* in 10 ccm Fl[...] keit bei zehn Minuten währendem Sieden durch Abscheidun[...] Kupferoxydul erkennen. Um mit dieser Lösung die Glyco[...] bestimmen, wendet man 100 ccm der ersteren an (entsprec[...] 0,05 g Glycose). Man setzt die Glycoselösung nach und [...] bis zur völligen Reduction hinzu und führt darauf den defini[...] Versuch aus. Bei diesem wird fünf Minuten gekocht, so[...] das vorher annähernd als erforderlich befundene Volum[...] Zuckerlösung zugesetzt, eine viertel Stunde gekocht, rasc[...] gekühlt und filtrirt. Das Filtrat mufs frei sein von Kupfer [...] Glycose.

M. Plefsy[4]) giebt für *Rohrzucker*, *Traubenzucker* und *[...] gallussäure* ein neues Reagens an, welches man erhält d[...] Zusammenschmelzen von Ammoniumnitrat (5 Mol.) mit Blei[...] (1 Mol.) und Bleiglätte (1 Mol.). Wird das bei 102° schmelz[...] Product, welches Derselbe „graues schmelzbares Salz" nennt[...] Rohrzucker erwärmt, so entsteht eine Farbe wie von Milchk[...] Mit Traubenzucker tritt eine kirschrothe, mit Pyrogallus[...] eine chromgrüne Färbung auf.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 389 (Ausz.). — [2]) Vgl. A. Soldaini, [...] 1876, 1033. — [3]) JB. f. 1887, 2462. — [4]) Monit. scientif. [4] 3, 1244.

hling [1]) machte Mittheilungen über Muster von *Rohr*-
che bei der directen polarimetrischen Analyse einen
über 100 Proc. ergeben, sowie überhaupt über solche
deren directer polarimetrischer Untersuchung zu hohe
rhalten werden. Die Bestimmung der *Raffinose* im
durch Ueberführung derselben in Schleimsäure er-
elbe für unbrauchbar. — E. O. v. Lippmann [2]) hat
hleimsäureverfahren zur Bestimmung der *Raffinose* im
keine übereinstimmenden Resultate gewonnen. Auch
e können bei der Oxydation *Schleimsäure* liefern und
aher zu falschen Ergebnissen führen.

rtmann [3]) hat eine Methode angegeben zur Be-
es *Rohrzuckers* neben viel *Invertzucker* und *Raffinose*
zeitiger Bestimmung auch dieser beiden Zuckerarten.
as Reductionsvermögen des Gemisches gegen Fehling-
, sowie die Polarisation vor und nach der Inversion

les [4]) berichtete weiter [5]) sehr eingehend über die
der *Saccharose* neben anderen optisch activen Sub-
rch die Inversionsmethode nach Clerget [6]). Jede
m Verfahren beeinflufst die Inversionsconstante. Man
bei der Berechnung diejenige Constante verwenden,
r gleichen Inversionsverhältnissen ermittelt worden
e hat eine Reihe von Versuchen mit reiner Saccharose
m die Grenzen kennen zu lernen, innerhalb welcher
nsconstante bei verschiedener Dauer und Temperatur
ersion, Concentration, sowie Art der Säure u. s. w.
kann. Zunächst wurde der Einflufs der Concentra-
ckerlösung bei den Methoden von Creydt [7]) und
) festgestellt. Dabei bestätigte sich des Letzteren
fs bei der Creydt'schen Methode etwas *Invert*-
n der gröfseren Concentration, in welcher die Salz-

---

r. angew. Chem. 1889, 82 (Ausz.), 106 (Ausz.). — [2]) Daselbst,
— [3]) Chem. Centr. 1889 b, 711 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr.
usz.). — [5]) JB. f. 1888, 2582. — [6]) Daselbst. — [7]) Daselbst. —

säure wirkt, zerstört werde. Während Creydt für die Inv
die Temperatur 67 bis 70° vorschrieb, soll man nach H
bei Anwendung der Creydt'schen Methode stets bei 68° ar
Weiter ergab sich, dafs die Linksdrehung der invertirten L
eine höhere wird, wenn bei der Inversion gewisse Salze (Nitra
zugegen waren, und zwar um so mehr, je gröfser die Meng
letzteren war. Acetate zeigten bei der Herzfeld'schen Me
diese Wirkung nicht, was davon abhängt, dafs durch die
säure eine äquivalente Menge der nur schwach invertir
Essigsäure in Freiheit gesetzt wird, weswegen die Inversio
unvollständige bleibt. Das Gegentheil ergab sich bei der
schrift von Creydt, was sich dadurch erklärt, dafs bei dies
Säure auf eine concentrirtere Zuckerlösung einwirkt. Die A
schützen hier den Invertzucker vor einer theilweisen Zerst
durch die Salzsäure. Da also bei der Herzfeld'schen Vors
welche im Uebrigen der Creydt'schen vorzuziehen ist, die G
wart von Acetaten die Inversion erschwert, so darf ma
ersterer nicht mit Bleiessig geklärte Flüssigkeiten invertire
mal ja bei der Zersetzung des überschüssigen Bleiessig
schwefelsaurem Natrium Natriumacetat entsteht. Da nun
an sich nur wenig die Resultate beeinflufst, so schlägt De
vor, statt des Bleiessigs basisches Bleinitrat zu verwenden.
ist in Wasser und in Zuckerlösungen nur sehr wenig l
Bei der Inversion der mit demselben geklärten Flüssigkei
entweder gar kein oder nur sehr wenig Chlorblei aus. B
Untersuchung von Producten, welche *Raffinose* enthalten,
man die Formeln von Dammüller[1]) anwenden. Da aber
nur für 20° gelten, so hat Herles allgemeine Formeln ange
zur Bestimmung der Saccharose und der Raffinose, welc
verschiedene Temperaturen der polarisirten, invertirten Lös
gelten.

L. Lindet[2]) gab eine Methode an zur gleichzeitige
stimmung von *Saccharose* und *Raffinose* in Handelsprod

[1]) JB. f. 1888, 2582. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 2, 327; Compt
109, 115.

der letzteren wird polarisirt, sodann mit Salzsäure in
von Zinkstaub invertirt und abermals polarisirt. Diese
eruht unter anderem darauf, daſs bei Einwirkung von
eine bereits invertirte Zuckerlösung in obiger Weise
aub zunächst gelöst wird und erst später eine weitere
der Säure auf die invertirten Zuckerarten erfolgt.
etzte Zinkstaub verhindert die zerstörende Einwirkung
auf invertirten Zucker, erlaubt aber der letzteren,
irende Wirkung völlig zu Ende zu führen, da die
dem Zink nur verhältniſsmäſsig langsam aufgebraucht
n man ohne Zusatz von Zinkstaub die Zuckerlösungen
re invertirt, so hängen die Resultate sehr stark von der
r beim Erhitzen, von der Dauer des letzteren und von
menge ab. Daher müssen bei Befolgung der Inversions-
n von Creydt [1]) und Herzfeld [2]) bekanntlich sehr
von Diesen angegebenen Bedingungen eingehalten
n gleichmäſsige Resultate zu erzielen. Die neue Methode
niger empfindlich. Man kann z. B. bei 100° statt bei
invertiren. Die Säuremenge ist ohne Einfluſs auf die
ebenso wie die Dauer des Erhitzens (zwischen zehn
nd $1^1/_2$ Stunden). Lindet empfiehlt, in folgender Weise
on auszuführen. Die 10- bis 20procentige Lösung von
und Saccharose wird mit etwa 20 Proc. Zinkstaub im
e auf die Temperatur von 100° gebracht, darauf all-
it etwa 20 Proc. Salzsäure (mit 1 Vol. Wasser ver-
setzt und nun weiter erhitzt. Zur Berechnung der
n Saccharose und Raffinose aus den polarimetrischen
ngen vor und nach der Inversion dienen zwei Formeln,
rselbe ebenfalls angegeben hat. Um diese Methode
nderwerthigen Producte der Zuckerindustrie anzuwenden,
den Syrup oder den Zucker in Wasser, fällt mit Blei-
polarisirt, invertirt sodann ein gemessenes Volum der
ch obiger Methode und polarisirt abermals.
rohmer und J. Čech [3]) haben Beiträge zur Kenntniſs

1888, 2582. — [2]) Daselbst. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 299 (Ausz.).

der Untersuchung der *Melasse* nach der Inversionsmeth liefert. Bei der Inversion von *Rohrzucker* durch Salzsä hielten Sie die höchste Linksdrehung, wenn nach Vorsch Herzfeld[1]) gearbeitet wurde. Die Resultate stimmten be Methode sehr gut unter einander überein. Während Di funden hatte, dafs eine Lösung von Rohrzucker (26,0 100 ccm), welche im Saccharimeter Soleil-Ventzke bei 0 langer Schicht + 100 ergiebt, nach der Inversion — 32,6 peratur 20°) drehe, erhielten Sie den Werth — 32,70. Erhitzen von Melasse mit Salzsäure nach der Vorschrift vo feld (l. c.) wird kein Invertzucker zerstört. Die weiteren Derselben können nicht wohl in der Kürze wiedergegeben

Th. Breyer[2]) verfährt zur Bestimmung der *Raffi* *Rohzucker* in folgender Weise. Der scheinbare Gehalt an rose wird aus der directen Polarisation, sowie aus der I zwischen der Polarisation vor und nach der Inversion Salzsäure, im letzteren Falle unter Berücksichtigung de achtungstemperatur und mit Hülfe der Formel von Cler rechnet. Ergiebt die directe Polarisation mehr Sacchar die Berechnung nach Clerget, und sind keine die Fehli Lösung reducirenden Stoffe zugegen, so findet man den Gehalt an Saccharose und Raffinose nach einer von De angegebenen Berechnungsweise.

J. W. Gunning[3]) berichtete über die Bestimmu *Raffinose* in den Producten der *Rübenzuckerindustrie*, nan über das Verhalten des Zuckers und seiner Verunrein gegen Methylalkohol, und zwar grofsentheils auf Grund v suchen durch Alberda. Schon Scheibler[4]) hatte auf gröfsere Löslichkeit der Raffinose in Methylalkohol ge der *Saccharose* aufmerksam gemacht und darauf eine Me gegründet zur Bestimmung der Raffinose. Alberda fan Raffinose in starkem *Methylalkohol* (90 bis 100 Proc.) leichter, in schwächerem (80 Proc.) aber schwieriger lö

---

[1]) JB. f. 1888, 2582. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 559. — [3]) Zeitsc Chem. 1889, 45. — [4]) JB. f. 1886, 1779 (*Melitriose*). — [5]) Vgl. JB. f. 18

accharose. Dies hängt wahrscheinlich davon ab, dafs
e Methylalkohol der Raffinose das Krystallwasser ent-
d dafs die wasserfreie Raffinose leichter von starkem
ohol aufgenommen wird als die Krystallwasser ent-
In der That liefert eine Lösung von wasserfreier
in absolutem Methylalkohol auf Zusatz von $^1/_5$ Vol.
ast sofort eine reichliche Krystallisation von wasser-
Raffinose. Starker Methylalkohol nimmt somit aus
mische von Raffinose und Saccharose vorwiegend die
uf. Methylalkohol löst aus den festen Zuckerpro-
icht nur die Raffinose, sondern auch die Hauptmasse
ssebestandtheile. Hochgrädige, feste Zuckerproducte
eim Waschen mit Methylalkohol fast sofort in Zucker
t, welche über 99 polarisiren, während der Aschengehalt
ielsweise 1 Proc. auf 0,1 Proc. herabsinkt. Bei höherem
n Melasse verlangt diese Art von Reinigung mehr Zeit,
hylalkohol und namentlich ein wiederholtes Zerreiben
. Ein Zusatz von etwas essigsaurem Kalium zum Me-
l erleichtert das Ausziehen der Raffinose aus *Rohzucker*
erwerthigen Producten. Die Angabe Lotman's[1]), dafs
r Zuckerprobe geschüttelte Methylalkohol auf Zusatz von
concentrirtem Bleiessig den ganzen Gehalt an Raffinose
lasse, und zwar frei von anderen optisch activen Stoffen,
tig. Die Raffinose wird zwar vollständig niederge-
wenn der Methylalkohol nahezu wasserfrei ist, aber mit ihr
viel Saccharose aus, und zwar etwa die zehnfache Menge
en. Wenn der Methylalkohol verdünnt ist, so bleibt
rkeit der organischen Säuren durch Bleiessig dieselbe,
diejenige für Raffinose verringert sich anfangs nicht,
die Menge der zugleich niederfallenden Saccharose mit
der Verdünnung stetig abnimmt. Aber bei steigendem
halte der Flüssigkeit wird die Ausfällung der Raffinose
unvollständiger. Man hätte nun daran denken können,
mung der Raffinose in Zuckerproducten folgenden Weg

. 1888, 2581.

einzuschlagen. Die möglichst trockenen, festen Producte (b der Nachproducte siehe weiter unten) wären mit wasse Methylalkohol auszuziehen, welcher die gesammte Raffino nimmt. Wenn man eine erhebliche Menge Substanz verar so könnten selbst sehr geringe Spuren Raffinose Berücksich finden. Die gleichzeitig mit dieser in Lösung gehende Saccharose würde eine verhältnifsmäfsig geringe sein, s man die Flüssigkeiten nach der Inversionsmethode unter könnte. Gegen diese Vorgangsweise ist indessen einzuw dafs bei der Behandlung mit Methylalkohol dieser sich nur mit Raffinose anreichert, sondern auch mit den durc essig fällbaren organischen Nichtzuckerstoffen. Die Rotati letzteren ist gewöhnlich gleich Null oder sehr schwach link geht aber bei der Inversion meistens in eine unverhältnif stärkere Rechtsdrehung über. Andererseits bietet die Beha des Zuckers mit Methylalkohol folgende Vortheile. Die *De Galactane* u. s. w. bleiben vollständig ungelöst. Die Fällu Bleiessig, obgleich diese in der etwas mit Wasser verd Flüssigkeit vorgenommen werden mufs, damit keine Ra niederfalle, ist viel vollständiger als in wässeriger Lösun der Niederschlag ist in überschüssigem Bleiessig nicht Aus Vorstehendem ergiebt sich für die *Raffinose*bestimm den Zuckerproducten, dafs man diese mit Methylalkohol auch Holzgeist) auszieht, letzteren aus der Lösung the forttreibt, die rückständige Flüssigkeit mit Wasser verdün Bleiessig ausfällt und das Filtrat vor und nach der In polarimetrisch untersucht. Für Saccharimeter mit Solei Scala (Normalgewicht 16,26 g) gilt die Gleichung:

$$x = 16{,}26 \frac{\left(44 - \frac{t}{2}\right) P - 102\, p}{158 \left(44 - \frac{t}{2}\right) + 102 \left(75 + \frac{t}{2}\right)},$$

in welcher x die Gramme Raffinose in 100 ccm Flüssigkeit Rotation vor der Inversion und p die Drehung bei t^0 na Inversion bedeutet. Zu bemerken ist noch, dafs *Saccharo Raffinose* in Holzgeistlösung etwas stärker drehen als in

riger Flüssigkeit. Die gebrauchten Constanten gelten für Lösungen in 60- bis 70procentigem Holzgeist, und zwar mit einem Gehalt von 17 bis 2 Proc. an jenen Zuckerarten. Mittelst dieser Methode läfst sich in hochprocentigem Zucker noch leicht ein Raffinosegehalt bis zu 0,05 Proc. bestimmen. Um *Nachproducte* zu untersuchen, löst man diese in einer kleinen Menge heifsen Wassers, setzt allmählich Methylalkohol hinzu und schüttelt mit wenig Zuckerpulver, worauf sich innerhalb einer Stunde die Hauptmenge (4/5) des Zuckers raffinosefrei abscheidet, wenn eine genügende Menge organischer Kaliumsalze zugegen ist. Das Filtrat kann in der obigen Weise weiter untersucht werden. Bei solchen Zuckerarten erreicht die Genauigkeit der Bestimmung der Raffinose 0,1 Proc. Im Allgemeinen kann man sagen, dafs *Rohzucker*, welche die gewöhnliche Krystallform zeigen, keine erheblichen Mengen von Raffinose enthalten. Dagegen sind in Zuckern mit langgezogenen Krystallen bis zu 3 und 4 Proc. Raffinose vorgefunden worden. Da die *Melassen* sich in Methylalkohol vollständig lösen, so kann man sie nicht in obiger Weise mit Raffinose anreichern. In *Holland* kommen Melassen mit bis zu 14 Proc. Raffinose vor. Da *Invertzucker* sich in Methylalkohol löst, so würde seine Gegenwart in Rohzuckern nicht das obige Verfahren beeinflussen. Nur müfste seine Menge bestimmt und die dieser entsprechende Drehung bei der Polarisation vor und nach der Inversion berücksichtigt werden. Letzteres ist aber bis jetzt bekanntlich nicht möglich. Man kann somit die Raffinose nur in Rübenzuckerproducten mit wenig Invertzucker bestimmen. Zum Schlufs giebt Derselbe noch genaue Vorschriften für die Ausführung der Bestimmung der *Raffinose* in Zuckerproducten. Von *festen Zuckern* schüttelt man 100 g mit 150 ccm Holzgeist und einigen Tropfen Alaunlösung während einiger Zeit in einem geschlossenen Kolben, bringt 100 ccm der Lösung in ein weithalsiges Mefskölbchen von 100 ccm Inhalt, destillirt 40 ccm ab, setzt zum Rückstande 20 ccm Wasser und so lange Bleiessig, bis keine Fällung mehr entsteht, fügt ein wenig feuchtes Thonerdehydrat hinzu, füllt mit Wasser zu 100 ccm auf, schüttelt gut durch und filtrirt möglichst bei Luftabschluss. Ein Theil des

Filtrates wird direct polarisirt. 50 ccm desselben erwärm zum Vertreiben des Methylalkohols, bringt den Rücksta Wasser wieder auf 50 ccm, versetzt mit 5 ccm Salzsäu 36 Proc. und hält das Gemisch während zehn Minuten in von 68°. Nach raschem Abkühlen auf etwa 20° wird im von 22 cm Länge polarisirt. Der aus obiger Gleichung bere Procentgehalt an Raffinose giebt, mit 1,5 multiplicirt, den des Zuckers an Raffinose. Von *festen Nachproducten* üb man 30 g mit 6 bis 9 ccm Wasser und so viel Alaunlösun die alkalische Reaction des Zuckers aufgehoben wird, löst letzteren durch Erwärmen auf und fügt der warmen Flü allmählich etwa 120 ccm Holzgeist hinzu, und zwar unte währendem Schütteln. Die erhaltene Flüssigkeit wird b Theilstriche (150 ccm ?! *B.*) mit Holzgeist aufgefüllt, mit Zuckerpulver versetzt, eine Stunde lang geschüttelt, mit w 10 bis 11 ccm Holzgeist versetzt (als Correctur für das des Zuckerniederschlages), durchgemischt und das Filtr oben weiter untersucht. Der gefundene Werth für die Ra ist mit 5 zu multipliciren, um den Procentgehalt an Ra in dem untersuchten Zucker zu liefern. Von *Melassen* man 12 g in ein Meſskölbchen von 150 ccm Inhalt, v mit 12 ccm Wasser und der zur Neutralisation nöthigen Alaunlösung, löst die Melasse, füllt mit Holzgeist bis zur auf, schüttelt, filtrirt und verfährt mit 100 ccm des Filtrat oben. Der gefundene Werth, mit 12,5 multiplicirt, gieb Procentgehalt der Melasse an Raffinose.

Anlagen zu den vom Bundesrathe erlassenen Ausfüh bestimmungen zum Deutschen Gesetze vom 9. Juli 1887, fend die Besteuerung des *Zuckers*, finden sich im Jahr 1889 der Zeitschrift für analytische Chemie[1]). Es werd dessen von letzterer nur die Anlagen von A bis C angefüh lediglich diese für den analytischen Chemiker von Wich sind. Weiter sind dort[2]) enthalten die Ausführungsbestimm

[1]) S. 1 bis 26 des besonderen Abschnittes „Amtliche Verord und Erlasse". — [2]) S. 39 bis 48 daselbst.

Juli 1889 zu §. 7 des Gesetzes vom 9. Juli 1887, betref- Besteuerung des Zuckers.

Iuter [1]) verfährt folgendermafsen zur Bestimmung von *ker* in der ***Milch.*** 10 g der letzteren werden mit 4 g Gyps ft, der trockene Rückstand wird mit Aether ausgezogen, ösliche mit 20 ccm heifsen Wassers und 30 ccm Alkohol Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit Alkohol is das Volum von 120 ccm erreicht ist. Die Hälfte der verdampft man zur Trockne, wägt und verascht. Das des Rückstandes, vermindert um dasjenige der Asche, rch Multiplication mit 20 den Procentgehalt der Milch mmtzucker. In der anderen Hälfte der alkoholischen bestimmt man den Milchzucker mit Fehling'scher und zieht dessen Procentgehalt vom gesammten Zucker Rest giebt den Gehalt der Milch an Rohrzucker an.

V. T. Jones [2]) berichtete über die Bestimmung von *Saccha-* l *Lactose* in *condensirter Milch* und ähnlichen Präpa- Wenn man Milchzuckerlösung mit Citronensäure erhitzt, die Lactose in ihrem optischen Verhalten und im Re- vermögen nicht verändert, während hingegen Saccharose vertirt wird.

Lucien [3]) verascht *Zucker* (5 g) und *Syrupe* unter Zusatz koxyd (0,06 g).

Fock [4]) besprach die rheometrische Methode zur Bestim- er *Asche* in *Zuckerproducten.*

G. Wiechmann [5]) schrieb über die Bestimmung der es *Rohzuckers.* Ein von Ihm beschriebenes Verfahren enbestimmung ist ungemein umständlich und auch un-

. Grobert [6]) versetzt den *Zucker* zur Bestimmung der it Oxalsäure, wodurch die Veraschung erleichtert wird. hl [7]) hat zwei neue Reactionen für *Alkaloïde* angegeben.

---

em. Centr. 1889a, 232 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 30 (Ausz.). — t, S. 63 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 707 (Ausz.). — [5]) Daselbst, usz.). — [6]) Daselbst, S. 994 (Ausz.). — [7]) Chem. Zeitg. 1889, 95.

Essigsaures *Brucin* giebt in sehr verdünnter Lösung mit Bleihyperoxyd eine rosarothe Färbung, nicht aber mit Manganhyperoxyd. *Apomorphin* liefert mit beiden Hyperoxyden sowohl in essigsaurer als in oxalsaurer Lösung eine intensiv kirschrothe Färbung.

F. Kundrát[1]) hat das Verhalten einer Lösung von *vanadinschwefelsaurem Ammonium* in concentrirter Schwefelsäure zu zahlreichen *Alkaloïden* und *Glycosiden* untersucht. Die Reactionen mit *Strychnin* und *Atropin* sind sehr empfindlich. Auch *Codeïn*, *Colchicin*, *Digitalin*, *Narcotin*, *Papaverin*, *Solanin* und *Veratrin* geben charakteristische Reactionen.

A. J. Swaving und A. Hilger[2]) haben die Löslichkeit der *Chinabasen* (*Chinin*, *Cinchonin*, *Chinidin*, *Cinchonidin*) in Xylol vom Siedepunkte 136 bis 139° (Gemisch von p- und m-Xylol) bei 15 und bei 138° ermittelt. Alle Basen lösten sich viel leichter in der Hitze als in der Kälte. Aufserdem haben Sie das Verhalten dieser Alkaloïde gegen das Mayer'sche Reagens (enthaltend 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jodkalium im Liter) untersucht.

J. C. de Vrij[3]) bedient sich des neutralen chromsauren Kaliums als Reagens auf die Reinheit des *schwefelsauren Chinins*, nämlich zur Erkennung anderer Chinaalkaloïde in diesem. Eine Lösung von 2 g des Sulfates in 80 ccm Wasser wird mit 0,55 g neutralem chromsauren Kalium auf mindestens 15° abgekühlt und das ausgeschiedene Chininchromat mit wenig Wasser gewaschen, so dafs das Gesammtvolum des Filtrates 80 ccm beträgt. Falls man dieses mit Natronlauge deutlich alkalisch macht, so entsteht bereits in der Kälte ein Niederschlag, wenn viel von anderen Chinaalkaloïden zugegen ist. Beträgt die Menge der letzteren nur 1 bis 2 Proc., so entsteht bei 60° noch eine Trübung.

S. Neumann[4]) behandelte die Bestimmung des *Chinins* im *Chinintannat*.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 265; Chem. Centr. 1889a, 298 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889b, 615 (Ausz.). — [3]) Daselbst 1889a, 708 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 663.

I. Goebel[1]) beschrieb die Bestimmung von *Chinin* und *onidin* in den *Chinarinden* für die Zwecke der Chinin-ation durch Extraction der Rinden mit Paraffinöl.

'. A. Flückiger[2]) besprach die Bestimmung des *Morphins pium.* 8 g des letzteren werden nach dem Trocknen bei zuerst mit Chloroform und Aether ausgezogen, um Narcotin Mekonsäure zu entfernen. Den getrockneten Rückstand be-lt man mit 80 ccm Wasser, filtrirt nach zwei Stunden, elt 42,5 g des Filtrates in einem gewogenen Kölbchen mit n Alkohol (spec. Gewicht 0,83), 15 ccm Aether und 1 ccm niaklösung (spec. Gewicht 0,96) wiederholt stark durch, sechs Stunden stehen, filtrirt, trocknet den Niederschlag bei und wägt. Sein Gewicht entspricht der Hälfte des Morphins 8 Grammen Opium. Das erhaltene Morphin ist zwar nicht veifs, es wird aber von Kalkwasser unter nur sehr geringer ng gelöst. Dagegen lieferte das nach Dieterich's[3]) Ver-abgeschiedene Morphin mit Kalkwasser eine dunkelbraune g. Unterläfst man bei Flückiger's Verfahren bei der ng des Morphins das Schütteln und läfst einfach sechs en stehen, so ergiebt sich zu wenig Morphin. Schüttelt sehr stark, so resultirt ein nicht hinreichend reines Morphin.

Derselbe[4]) hat weiter über die Bestimmung des *Morphins pium* geschrieben. Er stimmt im Allgemeinen der für diesen gegebenen Vorschrift von E. R. Squibb[5]) bei, nach er man 10 g Opium zwei Stunden mit 100 ccm Wasser be-lt, filtrirt, mit 50 ccm Wasser nachwäscht, das Ungelöste Minuten lang mit 50 ccm Wasser schüttelt, abermals filtrirt, r mit 100 ccm Wasser auswäscht, die Filtrate eindampft und nen Kolben bringt. Das Gewicht der Flüssigkeit darf 20 g übersteigen. Man fügt nun 10 g Alkohol (spec. Gewicht , 17,5 g Aether (spec. Gewicht 0,725) und 3,5 g Ammoniak-keit (spec. Gew. 0,960) hinzu, schüttelt kräftig 40 Minuten und läfst wenigstens sechs Stunden stehen. Darauf wird

Chem. Zeitg. 1889, 906. — [2]) Arch. Pharm. [3] 27, 721. — [3]) JB. f. 2450. — [4]) Arch. Pharm. [3] 27, 769. — [5]) Daselbst (Ausz.).

zuerst die Aetherschicht durch ein gewogenes Filter gegossen
Flüssigkeit noch zweimal mit je 20 ccm Aether ausgeschü
filtrirt, das Morphin auf dem Filter mit Wasser und einer
sättigten Auflösung der Base in Alkohol und Aether gewas
bei 60° getrocknet und gewogen. Vom gewogenen Mor
werden 0,5 g mit 50 ccm Kalkwasser geschüttelt, der etwa
bende Rückstand abfiltrirt, mit Kalkwasser und Wasser gewas
getrocknet und gewogen. In dieser Weise erkennt man
Reinheitsgrad des abgeschiedenen Morphins. Eine volumetri
Prüfung des letzteren beruht darauf, dafs 0,5 g Morphin (+ 1
Krystallwasser) 16,5 ccm Normaloxalsäure zur Sättigung
brauchen, sowie dafs Morphin Phenolphtaleïn nicht färbt,
aber Lackmus verändert. Man löst 0,5 g des gewogenen Morp
in Kalkwasser, setzt Phenolphtaleïn hinzu und darauf Oxals
bis zur Entfärbung. Nachdem so der Kalk gesättigt ist,
mit $^1/_{10}$ Normaloxalsäure versetzt bis zur Röthung von Lack
Werden hierzu weniger als 16,5 ccm der Säure verbraucht, s
das Morphin nicht völlig rein.

E. Dieterich[1]) machte Bemerkungen über die Bestimm
des *Morphins* im *Opium* nach der Methode von Flückige
Diese giebt zu niedrige Resultate, ist unbequem auszuführen,
die Ergebnisse hängen von der Art des Schüttelns bei der
scheidung des Morphins ab.

Nach A. Petersen[3]) giebt dagegen die Flückiger'sc
Methode zur Bestimmung des *Morphins* im *Opium* gute Resul
und ist leicht ausführbar. Dagegen bietet bei der Methode
Dieterich[4]) die Filtration der Essigätherschicht Schwierigke
dar. Das nach Squibb's[5]) Verfahren abgeschiedene Morphi
sehr unrein.

E. Ritsert[3]) besprach die vorstehenden Abhandlungen
Flückiger und Dieterich. Er hebt Letzterem gegen
hervor, dafs man mit Flückiger's Methode auch bei versc

---

1) Chem. Centr. 1889b, 942 (Ausz.). — 2) Dieser JB., S. 2479 (
Abhandlung). — 3) Chem. Centr. 1889b, 997 (Ausz.). — 4) JB. f. 1887,
— 5) Dieser JB., S. 2479 (bei Flückiger).

Ausführung des Schüttelns für die Abscheidung des *Mor-*
nicht immer wesentlich verschiedene Ergebnisse erhalte.
ethode von Dieterich gebe anerkannt übereinstimmende
te, aber dabei resultire ein weniger reines Morphin
ch Flückiger's Verfahren. — Dieterich[1]) bemerkte
dafs das nach Flückiger erhaltene Morphin nur des-
mehr weifs erscheine, weil es aus kleineren Krystallen
. Auf die farblose Auflösung des Morphins in Kalkwasser
it zu viel zu halten, weil die Gegenwart von etwas Farb-
ne grofsen Einflufs auf die Resultate der Analyse bleibe.
F. Geisler[2]) bespricht die Bestimmung des *Morphins* im
nach der in den Vereinigten Staaten von Nordamerika
en Pharmakopöe. Er findet die dort vorgeschriebene
e ungenau.

Küster und A. Hilger[3]) lieferten einen Beitrag zum
ich-chemischen Nachweise von *Opium*, unter specieller
ichtigung von *Morphin*, *Narcotin* und *Codeïn*. Man kann
ie Alkaloïde aus ihren Phosphormolybdaten oder Jod-
lberdoppelsalzen leicht und rein abscheiden. Am besten
man folgendermafsen. Die zerkleinerte Masse wird
mit weinsäurehaltigem Wasser je eine Stunde lang bei
60° ausgezogen, die Flüssigkeit zum Syrup verdampft, der
nd mit etwa 25 g gebranntem Gyps bis zur Trockene
t und nun mit Aether drei Stunden im Soxhlet'schen
te extrahirt. In diesem Auszuge läfst sich direct das
n nachweisen. Die mit Aether behandelte Gypsmasse wird
er concentrirten Lösung von Soda zur Trockne verdampft
darauf durch sechsstündige Behandlung mit Aether das
n und Codeïn neben einem Reste von Narcotin entzogen.

Popovici[4]) hat eine Methode zur Bestimmung des *Nico-*
Tabak auf polarimetrischem Wege angegeben. Das
wird aus einer gewogenen Menge Tabakpulver durch
hiren des letzteren mit 10 ccm verdünnt-alkoholischer

---

[1]) ...hem. Centr. 1889 b, 997 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889 a, 394 (Ausz.). —
[3]) ...st 1889 b, 717 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 445.

Natronlauge (6 g NaOH in 40 ccm Wasser und 60 ccm A
von 95 Proc.) und drei- bis vierstündiges Ausziehen im Sox
schen Extractionsapparate mit Aether gewonnen. Den A
auszug schüttelt man mit 10 ccm einer ziemlich concent
salpetersauren Lösung von Phosphormolybdänsäure, wo
Nicotin, Ammoniak u. s. w. gefällt werden. Der erhaltene N
schlag wird mit wenig Wasser versetzt und nun das N
durch 8 g gepulvertes Baryumhydroxyd in Freiheit gesetzt.
Filtrat untersucht man im Polarimeter. Zur Berechnun
Nicotins aus dem Drehungsvermögen hat Derselbe empirisc
Tabelle aufgestellt.

R. Kifsling [1]) bemerkte hierzu, dafs das nach Po
abgeschiedene *Nicotin* noch andere Stoffe enthalte, welc
Resultate der polarimetrischen Bestimmung beeinflufsen kö

N. Obolonski [2]) beschrieb den Nachweis des *Col*
in *Leichen*. Eingeweide werden nach dem Zerschneiden un
hacken mit grobem Glaspulver verrieben, mit Oxalsäure v
und 12 Stunden bei 60° mit Alkohol digerirt. Man prefs
wäscht den Rückstand zweimal mit Alkohol unter Abpresse
verdampft die Flüssigkeit bei höchstens 80°. Der erkaltete
stand wird mit Alkohol wieder bis zum ursprünglichen
versetzt, das Filtrat verdampft, und dies so oft wiederhol
bei neuem Alkoholzusatz sich keine Klumpen mehr absch
Der schliefslich erhaltene Verdampfungsrückstand wird in
gelöst, die Flüssigkeit mit Petroleumäther ausgeschüttel
zuletzt das Alkaloïd mit Chloroform extrahirt. Noch
Colchicin lassen sich mit diesem Verfahren in 500 g Su
nachweisen. Das Alkaloïd zersetzt sich nur sehr schwer,
bei Fäulnifs der anwesenden organischen Stoffe. Am
sucht man dasselbe in den *Nieren* und im *Harne* auf. De
glaubt nicht, dafs das Colchicin mit den Ptomaïnen verwe
werden könne. Das Alkaloïd giebt mit Salpetersäure ein
lette Färbung, mit Salpeter-Schwefelsäure zuerst eine
später dunkelblaue, violette und gelbliche Farbe, welche a

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1030. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 718 (Ausz.

on Alkali in Himbeerroth übergeht. Eine Lösung von insäure in Schwefelsäure erzeugt eine grüne Färbung.

Goeldner[1]) fand, dafs *salzsaures Cocaïn* folgende Farben-n giebt. Wenn man *Resorcin* (0,01 g) mit concentrirter elsäure (sechs bis sieben Tropfen) übergiefst und nun salz- Cocaïn (0,02 g) hinzufügt, so tritt eine ziemlich heftige on ein und die Flüssigkeit wird intensiv kornblumenblau. Natronlauge führt diese Färbung in helles Rosa über. in, Strychnin, Veratrin, Atropin und andere Alkaloïde geben Reaction nicht. Dieses Verhalten gegen Resorcinschwefel-ist aber nicht allen Präparaten von salzsaurem Cocaïn des ls eigen.

Hirschsohn[2]) hat vorstehende Reaction nur mit dem *rsauren Cocaïn* erhalten, während das *Chlorhydrat*, *Sulfat*, *at*, *Tartrat* und *Citrat* lediglich eine gelbe Farbe, nicht ne Blaufärbung ergaben. Sobald man jedoch bei der Prüfung Salpeter hinzusetzt, so geben auch diese Salze die blaue on. Es ist also zum Zustandekommen der letzteren die wart von Salpetersäure erforderlich. In diesem Falle tritt ie Blaufärbung auch in Abwesenheit von Cocaïn auf. Die ner'sche Reaction ist daher nicht für Cocaïn, sondern für *in* und für *Salpetersäure* charakteristisch.

Giesel[3]) fand, dafs die von Arndt[4]) angegebene Reaction oldchlorid und Ameisensäure auf *Cocaïn* nur von der Re- n von Gold durch die Ameisensäure abhängt. — Aus *brom-stoffsaurem Cocaïn* fällt Goldchlorid ein *Golddoppelsalz* Base. — Die Existenz des *Hygrins* in den *Cocablättern* wird Arndt's[4]) Entdeckung eines flüchtigen Kohlenhydrates in en nicht in Frage gestellt.

R. Squibb[5]) verfährt in nachstehender Weise zur Werth-mung des *rohen Cocaïns*. Beim Auflösen des letzteren

---

Chem. Centr. 1889b, 515, 703 (Ausz.). — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. . — [3]) Chem. Centr. 1889b, 994 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 878 (nicht besprochen). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 495 (Ausz.); r. anal. Chem. 1889, 743 (Ausz.); Chem. Centr. 1889b, 813 (Ausz.); Soc. Ind. J. 8, 1013 (Ausz.).

(0,5 g) in heifser Salzsäure (2 ccm) kann man bereits
Färbung der Flüssigkeit auf den Grad der Reinheit der S
schliefsen, da reines Cocaïn sich farblos auflöst. Der
gehalt des Rohcocaïns kann 1 bis 6 Proc. betragen, üb
aber selten 3 Proc. Zur Bestimmung des Alkaloïdes l
das Product (2 g) in 12 ccm Aether vom spec. Gewicht 0
15,6°, filtrirt, wäscht mit Aether nach und wägt das U
Der ätherischen Lösung (Volum etwa 45 bis 50 ccm) wir
Schütteln mit 10 ccm Normaloxalsäure und später m
schwach oxalsäurehaltigem Wasser alles Cocaïn entzog
dann wird die rückständige ätherische Flüssigkeit ver
das Hinterbleibende gewogen, um derart weitere Unrein
des Rohcocaïns zu bestimmen. Zum quantitativen Nach
Cocaïns in jener wässerigen oxalsauren Lösung, versetzt
Flüssigkeit mit etwas überschüssiger Soda, schüttelt die
freie Base mit Aether aus und wägt dessen Verdunstungsrü
nach dem Trocknen bei etwa 90°.

J. E. Gerock [1]) machte folgende Angaben über di
nung des *Strychnins* vom *Brucin*. Salpetersäure vom s
wicht 1,05 färbt Strychnin zwar gelb, wirkt aber nicht c
auf dasselbe ein. Dagegen enthält die gelbe Auflösu
Brucin in jener Säure kein unverändertes Alkaloïd meh
die freien Basen verhalten sich auch die Pikrate. Zur
mung der beiden Alkaloïde neben einander dient nun f
Verfahren. Man fällt die Basen in der Wärme aus m
neutraler Lösung mit Pikrinsäure, trocknet das mit
Wasser gewaschene Pikratgemisch bei 105° und wägt
dann wird der Niederschlag mit obiger Salpetersäure a
Wasserbade erwärmt, genau neutralisirt, mit wenig Es
versetzt, nach dem Erkalten das ausgefallene pik
Strychnin abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewoge
Brucin berechnet sich aus der Differenz. Wenn *Strychn*
mit obiger Salpetersäure, mit solcher vom spec. Gewicht
1,3 erhitzt wird, so bildet sich *Pikrinsäure*.

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 158.

ouifse[1]) hat Unterschiede zwischen *Strychnin* und *Exalgin* *ylacetanilid*[2]) hervorgehoben. Exalgin riecht beim Erwär-ach Himbeeren, schmeckt nicht bitter, macht die Zungen-unempfindlich, giebt mit Gerbsäure keinen Niederschlag und lurch übermangansaures Kalium braun gefärbt. Strychnin gen besitzt einen leicht ätherischen Geruch und bitteren nack. Durch Gerbsäure wird es gefällt und mit Perman-giebt es in verdünnt schwefelsaurer Lösung eine orange-Färbung.

Reichl[3]) fand folgende Reaction auf *Eiweifskörper*. Wenn lcher mit zwei bis drei Tropfen einer alkoholischen Lö-von Benzaldehyd, etwas mäfsig concentrirter Schwefelsäure inem Tropfen Ferrisulfatlösung versetzt wird, so tritt in ilte nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort Blaufärbung weifskörpers oder von dessen Lösung ein. Auch Salicyl-d und Benzoylchlorid geben mit Eiweifskörpern Farben-nen.

. Roch[4]) bedient sich der *Salicylschwefelsäure* als Reagens *weifs*. Es entsteht damit ein flockiger Niederschlag, welcher esammte Eiweifs enthält. Noch Lösungen mit 0,005 Proc. s geben eine schwache Trübung, die allmählich stärker Im normalen *Harne*, in Lösungen von *Pepton*, *Trauben*-, *Harnstoff* und *Harnsäure* ruft jenes Reagens weder Trü-noch Fällung hervor.

. Patein[5]) hat eine Fehlerquelle bei der Aufsuchung und estimmung des *Albumins* nach üblichen Methoden bekannt n. Bei der Prüfung mit Salpetersäure tritt keine Fällung enn zu wenig Säure angewandt wird. Andererseits geht eberschufs an Säure der Niederschlag wieder in Lösung. r Aufsuchung und Bestimmung des Albumins durch Kochen twas Essigsäure geben *Serumalbumin*, *Eieralbumin* und *pisin (lösliches Fibrin)* Niederschläge. Es kommt aber bis-

---

Chem. Centr. 1889b, 816 (Ausz.) — [2]) Vgl. die Bemerkung von d, Compt. rend. 108, 749. — [3]) Monatsh Chem. 10, 317; Wien. Ber. 98 (IIb), 308. — [4]) Chem. Centr. 1889b 703 (Ausz.). — [5]) Bull. im. [3] 2, 302; Compt. rend. 109, 268.

weilen ein *Eiweifskörper* vor, welcher in der Hitze und Salpetersäure ebenfalls coagulirt wird, sich aber bei Z weniger Tropfen Essigsäure wieder auflöst. In solchen F ist diese Säure bei der Bestimmung des Albumins durch Sal säure zu ersetzen. Um in einer Lösung, welche diesen b deren Eiweifskörper neben Serumalbumin und Hydropisin hält, diese einzelnen Substanzen zu bestimmen, wird zun das letztere mit schwefelsaurer Magnesia gefällt. In anderen Theile der Flüssigkeit bestimmt man Serumalbumin Hydropisin zusammen durch Kochen mit etwas Essigsäure Filtrate wird der neue Eiweifskörper durch etwas Salpeter in der Hitze niedergeschlagen. Man sollte stets, nach der Fä des Serumalbumins mit Essigsäure in der Hitze, das Filtrat mit Salpetersäure prüfen.

A. R. Cohen [1]) bedient sich der Lösungen von Jodjodk und Jodwismuth-Jodkalium zum Nachweise von *Eiweif Harne.*

A. Christensen [2]) schätzt zur Bestimmung des *Alb* im *Urine* die Intensität der durch Gerbsäure erzeugten Trü Man fällt das Albumin durch Gerbsäure, setzt etwas arabi Gummi hinzu, wodurch der Niederschlag vollständig in Em gebracht wird, und läfst von der trüben Flüssigkeit so v ein cylindrisches Gefäfs mit Wasser fliefsen, bis man letzteres mehrere am Boden des Gefäfses angebrachte S von bestimmter Breite nicht mehr sieht. Die Bürette b eine empirische Eintheilung, an welcher direct der Geha Albumin in einem Harne abgelesen wird, und zwar auf des zur Hervorbringung der Undurchsichtigkeit erforderl Volumens Urin. Die Ergebnisse differiren höchstens um 2, 2,5 Proc. der Totalmenge von dem wahren Gehalte an Alb

H. Auriol und D. Monnier [3]) haben eine Bestimm methode für *Caseïn* angegeben, welche darauf beruht, dafs Kupfersulfatlösung Caseïn als *Kupfercaseat* fällt, welches im

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 298 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 232 (Ausz
[3]) Arch. ph. nat. [3] 22, 55.

gen Reagens unlöslich ist, während alle anderen Proteïn- mit Ausnahme des Globulins, Niederschläge geben, welche berschusse des Kupfersalzes löslich sind. Man versetzt 2 ccm Milch mit 5 ccm einer fünfprocentigen Kupfersulfat- erwärmt auf dem Wasserbade unter Umrühren, filtrirt lem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit Wasser, danach kohol und Aether, trocknet und wägt. Der Aschengehalt Abzug zu bringen. Derselbe beträgt im Mittel 10 Proc.

n. Bokorny[1]) berichtete über den Nachweis von *Wasser-peroxyd* in lebenden *Pflanzenzellen*, welchen Er auf mikro-chem Wege mit Hülfe von Eisenvitriol allein oder in Ver-g mit Jodkalium und Stärke ausführt.

Martelli[2]) hat ausgedehnte Untersuchungen angestellt ie Methoden zur Bestimmung der *Cellulose* in *Futtermitteln.* bhandlung gestattet nicht wohl die Anfertigung eines Aus-

Lange[3]) verfährt zur Bestimmung der *Cellulose* in fol- Weise. 10 g der Substanz erhitzt man mit 30 bis 40 g Alkalihydrates und 30 bis 40 ccm Wasser in einer Retorte unde lang auf 140 bis 180°, läfst auf 80° abkühlen und zieht eifsem, sowie später mit kaltem Wasser aus. Darauf wird issigkeit in einem Becherglase mit Schwefelsäure angesäuert, n wieder leicht alkalisch gemacht, filtrirt, gewaschen, ge-et, gewogen, verascht und das Aschengewicht vom Gewichte hen Cellulose abgezogen.

um Nachweise von *Jute* in *Leinen*- oder *Hanfgewebe* soll ach „L'Industrie textile"[4]) den von der Kette befreiten (?) in eine Lösung von Anilinchlorhydrat tauchen. Dabei n Leinen und Hanf unverändert, während sich rohe Jute v gelb färbt. Zur Prüfung auf gebleichte Jute taucht en Faden in Chlorkalklösung, windet aus, zieht durch Salz- wäscht und tropft Ammoniakflüssigkeit auf denselben.

Chem. Centr. 1889b, 615 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. 17, 117. Zeitschr. physiol. Chem. 14, 283. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 523

Wenn Jute vorhanden ist, so tritt eine charakteristische violettrothe Färbung auf. Leinen und Hanf färben sich schwach braun.

A. Tschirsch[1]) hat eine Methode angegeben zur spectroskopischen Bestimmung von *Chlorophyll* in Blättern und in Auszügen. Als Normallösung dient eine Lösung von *Phyllocyaninsäure*[2]) in Alkohol, der Stärke 1:100000. Zur Darstellung dieser Säure wird Gras zunächst mit Wasser ausgekocht, darauf in mäſsiger Wärme mit Alkohol extrahirt, dieser verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit Salzsäure erwärmt. Wenn man die entstandene schön blaue Lösung von *Phyllocyanin* in sehr viel Wasser eingieſst, so fällt die dunkelbraune Phyllocyaninsäure nieder, welche nochmals in Salzsäure gelöst, durch Wasser gefällt und mit diesem gewaschen wird. Man reinigt die Säure durch successives Aufnehmen mit Alkohol, Aether und Chloroform. Ihre *Salze* mit *Zink* und *Kupfer* sind schön grün resp. blaugrün. Da letzteres Salz unlöslich ist, so darf man die Blätter nicht aus Kupferblasen destilliren. Die Säure besitzt ein sehr groſses Färbevermögen. Ihr spectroskopisches Verhalten ist sehr charakteristisch. Zur Ausführung der Bestimmung des Chlorophylls extrahirt man eine gemessene Blattfläche mit Alkohol, verdünnt den Auszug auf ein bestimmtes Volum, fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu und vergleicht das Absorptionsspectrum mit demjenigen einer 10 mm hohen Schicht der obigen Normallösung, wobei man die Höhe der Schicht der zu analysirenden Flüssigkeit so regulirt, daſs die gleichen Absorptionserscheinungen beobachtet werden. Auch das Zinksalz kann zur Bestimmung des Chlorophylls dienen. Man kocht alsdann die obigen Auszüge mit Zinkstaub und bestimmt in der Asche der Filtrate das Zink. Da das Zinksalz der Phyllocyaninsäure 11,07 Proc. Zink enthält, so kann aus dem Zinkgehalte leicht die Menge der freien Säure (absorbirender Chlorophyllfarbstoff) berechnet werden.

B. Weiſs, W. Eitner, F. Simand und O. Meerkatz[3]) verfahren zur Bestimmung des *Gerbstoffs* in *Gerbmaterialien* in

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 580, 996 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2294. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 109 (Ausz.).

folgender Weise. Man bereitet eine Lösung, welche in 100 ccm 1 bis 1,3 g feste Substanz enthält, verdampft 100 ccm des Filtrates in einer Platinschale, trocknet den Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewichte, verascht und bringt das Gewicht der Asche in Abzug. Sodann digerirt man 200 ccm derselben Lösung mit 1 g Hautpulver 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang, gieſst durch ein trockenes Leinwandfilter, behandelt noch zweimal mit je 1 g und darauf mit 2 g Hautpulver, filtrirt zuletzt durch Papier und prüft das Filtrat mit Leimlösung, um zu sehen, ob aller Gerbstoff gefällt ist. Wenn dies erreicht ist, so verdampft man 100 ccm, trocknet bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, wägt, verascht und bringt die Asche in Abzug. Die Differenz zwischen den Gewichten der beiden aschefreien Extracte giebt die in 100 ccm der obigen Lösung enthaltene Menge Gerbstoff an.

Councler[1]) wendete gegen das Verfahren von B. Weiſs, W. Eitner, F. Simand und O. Meerkatz[2]) zur Bestimmung des *Gerbstoffs* in *Gerbmaterialien* ein, und zwar zum Theil auf Grund von Versuchen v. Schroeder's[3]), daſs aus jener heiſs bereiteten Lösung ein Theil des Gerbstoffes beim Erkalten wieder ausfalle. — Simand[4]) bemerkte dem gegenüber, daſs man gerade bei denjenigen *Rinden* (*Fichten*- und *Cayotarinde*), welche nach v. Schroeder sehr differirende Resultate lieferten, mit dem Verfahren von Weiſs die nämlichen Ergebnisse erhalte, wenn man die von Letzterem vorgeschlagene oder die halbe oder die doppelte Concentration der Lösung wähle. — Weiſs[5]) hat *Apparate* beschrieben zur continuirlichen Auslaugung von *Gerbmaterialien* mit heiſsem Wasser. — Simand[6]) bemerkte dazu, daſs im Allgemeinen bei kalter Extraction relativ mehr fremde Stoffe auſser der Gerbsäure in Lösung gehen, als bei Auslaugung in der Hitze. Diese *Nichtgerbstoffe* sind bei der Ledererzeugung von wesentlicher Bedeutung, da sich aus ihnen nach B. Kohnstein[7]) in den Brühen Gerbsäuren bilden.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 113 (Ausz.). — [2]) Dieser JB., S. 2488. — [3]) JB. f. 1888, 2574. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 113 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 114 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 115 (Ausz.). — [7]) Daselbst, S. 116 (Ausz.).

J. Meerkatz[1]) verfährt in folgender Weise zur Bestimmung der *gerbenden Stoffe* in *sauren Gerbebrühen*. Man erhitzt 700 ccm der letzteren mit 13 g kohlensaurem Baryum eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und filtrirt nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit durch ein trockenes Filter. Die ersten 100 ccm des Filtrats verdampft man, trocknet den Rückstand bis zur Gewichtsconstanz, verascht und wägt wieder. Der Rest der Flüssigkeit von etwa 600 ccm wird durch ungegerbte Haut filtrirt; die ersten 300 ccm des Filtrates verwirft man und behandelt sodann die folgenden 100 ccm ebenso wie die obigen 100 ccm der nicht durch Haut filtrirten neutralen Lösung. Der Unterschied der Gewichte der beiden Verdampfungsrückstände giebt die Menge gerbender Substanz in 100 ccm der sauren Brühe an.

M. Petrowitsch's[2]) Mittheilung über *Kalk* in *Gerbmaterialien* wird im Kapitel „Technische Chemie“ des Jahresberichtes für 1890 Besprechung finden.

J. T. White[3]) arbeitete über die Bestimmung der *Theegerbsäure*. Er fällt diese aus dem wässerigen Auszug des Thees mit essigsaurer Thonerde, wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser, trocknet bei 100°, wägt, glüht und wägt wieder. Der Glühverlust giebt den Gehalt an Tannin an. *Gallussäure* wird erst nach einigen Stunden gefällt. Aus mäfsig essigsaurer Flüssigkeit fällt keine gallussaure Thonerde nieder, dagegen sofort die theegerbsaure Thonerde. Letztere löst sich bei Zusatz von viel Essigsäure wieder auf.

A. Petermann[4]) hat vergleichende Untersuchungen angestellt über die Bestimmung der *Saccharose* in der *Zuckerrübe* unter Auslaugung der letzteren mit Wasser resp. mit Alkohol. Obgleich Ihm die beiden Methoden gut unter einander übereinstimmende Resultate ergeben haben, zieht Er doch die Extraction mit Alkohol vor.

Auch F. Strohmer und L. Jefser[5]) haben, ebenso wie

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 353 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1889, 719 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 606. — [3]) Chem. News 59, 261. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 168 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 652 (Ausz.).

J. Weisberg[1]), zur Bestimmung der *Saccharose* in *Zuckerrüben* sowohl die wässerige, als die alkoholische Digestion in Anwendung gebracht, um die Resultate mit einander zu vergleichen. — Ebenso hat D. Sidersky[2]) Untersuchungen angestellt über die Methoden zur Bestimmung der *Saccharose* in der *Zuckerrübe.*

S. Ziegler[3]) hat eine Methode angegeben, um bei der Bestimmung des *Zuckers* im Safte der *Rüben* durch Polarisation den Einfluſs des Volums des Bleiessigniederschlages zu ermitteln. Er fand, daſs bei Ausfällung von 100 ccm Rübensaft mit 10 ccm Bleiessig der Niederschlag etwa 1 Proc. des Totalvolums einnimmt. Hieraus ergiebt sich, daſs eine Drehung um einen Theilstrich der Soleil-Ventzke'schen Zuckerscala hier statt 0,26048 nur 0,25787 g Saccharose entspricht.

Nach A. Herberger[4]) hat bereits G. Rapp in der Zuckerfabrik Waghäusel in Baden die wässerige Digestion zur Bestimmung des *Zuckers* in der *Rübe* angewendet.

H. Pellet[5]) berichtete über die Bestimmung des *Zuckers* in der *Rübe* nach Seiner[6]) Methode der wässerigen Digestion. Er fand mit Hülfe der letzteren fast genau dieselben Resultate wie bei der Extraction mit Alkohol. — Zu gleichen Resultaten gelangten Petermann[7]) und de Molinari[8]). — Auch Parcus[9]) erhielt bei Anwendung des Verfahrens auf gesunde Rüben gute Resultate, nicht aber bei vorher gefrorenen. Bei letzteren lieferte die warme Wasserdigestion stets höhere Werthe als die Alkoholdigestion. Für die Wasserdigestion wurden durchweg 52,1 g Rübenbrei unter Berücksichtigung des Volums des Markes und mit Zusatz von 10 ccm Bleiessig auf 200 ccm gebracht. Es erwies sich als gleichgültig, ob die Bleilösung vor oder nach dem Erwärmen zugesetzt wurde, und ob man vor der Polarisation mit Essigsäure neutralisirte oder nicht. — Nach Claaſsen[10]) können nur die Fabrikausbeuten die Controle über die Brauchbarkeit der Analysenmethode der Rüben abgeben. — Strohmer

---

[1]) Chem. Centr. 1889 a, 653 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889 b, 524 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 201 (Ausz.). — [4]) Daselbst (Ausz.). — [5]) Biederm. Centr. 18, 494. — [6]) JB. f. 1888, 2592. — [7]) Biederm. Centr. 18, 495. — [8]) Daselbst. — [9]) Daselbst. — [10]) Daselbst, S. 637.

und Jefser[1]) verglichen die Wasserdigestion mit der Alk extraction. Sie fanden, dafs bei geschliffenem Brei die oder warme Wasserdigestion unter Anwendung von 10 ccm essig auch für beschädigte (angefaulte, gefroren gewesene trockenfaule) Rüben Zuckergehalte giebt, welche mit dem d die Alkoholdigestion gefundenen sehr gut übereinstimmen. geriebenen Brei giebt jedoch nur die einhalbstündige, w Digestion brauchbare Werthe.

H. Pellet[2]) und E. O. v. Lippmann[3]) referirten übe *Rübenanalyse.*

Br. Alander[4]) sprach von der Bestimmung des *Zucke* der *Rübe* durch wässerige Digestion.

J. Baumann[5]) hat denselben Gegenstand behandelt suchte festzustellen, ob wirklich alle in der *Rübe* vorkomme optisch activen Körper, welche in Wasser löslich sind, sich d Bleiessig fällen lassen, resp. ob der Einflufs des letzteren au nicht fällbaren activen Substanzen stets durch einen Zusatz Essigsäure aufgehoben werden könne. Die durch Bleiessig vorgerufene starke Rechtsdrehung des *Asparagins* wird d Essigsäure aufgehoben. Die *Asparaginsäure* verhält sich lich. Natürlich müssen bei erheblichem Ueberschusse an essig gröfsere Mengen Essigsäure zugesetzt werden. Die Dre der *Aepfelsäure* läfst sich durch Bleiessig und Essigsäure beseitigen. Die *Arabinsäure* wird in ihrem Drehungsverm durch Essigsäure nicht beeinflufst. Ein grofser Ueberschufs Bleiessig vermindert die Drehung nur unerheblich. Bleiessi niedrigt etwas das Drehungsvermögen des *Invertzuckers.* E säure scheint jedoch die ursprüngliche Drehung wieder h stellen.

Van der Marck[6]) hat das Verfahren von Panneti zum Nachweise und zur Bestimmung von Verfälschungen *na scher Extracte* durch *Dextrin* einer Prüfung unterzogen, bei we

[1]) Biederm. Centr. 18, 638. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 714 (Corr. (Corr.). — [3]) Daselbst, S. 715 (Corr.), 854 (Corr.). — [4]) Daselbst, S. 8 [5]) Chem. Centr. 1889 b, 1003 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 202 (Ausz. [7]) Chem. Centr. 1888, 295; nicht in den JB. übergegangen.

Methode man 2 g des Extractes in 50 ccm Wasser löst, mit 5 ccm Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, auf $^1/_5$ seines Volums verdampft, ein gleiches Volum Alkohol hinzufügt und den getrockneten Niederschlag wägt oder, bei genaueren Bestimmungen, verzuckert und den entstandenen Zucker titrirt. Van der Marck hat nun gefunden, dafs aus einer Lösung von 10 Proc. Dextrin mit *Extractum belladonnae* durch Alkohol noch keine Fällung erzielt wird. Bei einem Gehalte von 15 Proc. Dextrin entsteht nur eine schwache Trübung. Bei 20 Proc. Dextringehalt wird nur $^1/_3$ des letzteren gefällt. Wenn man dagegen einer 20 procentigen Dextrinlösung viel mehr Alkohol hinzusetzt, so fallen 67 Proc. des Dextrins aus. Hiernach ist die Methode von Pannetier unbrauchbar. Was die Bestimmung des Dextrins in den Extracten durch directe Verzuckerung und nachfolgende Titrirung mit Fehling'scher Lösung anlangt, so bemerkt van der Marck, dafs die Lösungen von *Extractum belladonnae* und *hyoscyami* auch nach Ausfällen mit Bleiessig und Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff noch Fehling-sche Lösung reduciren. Indessen entsprach dem Reductionsvermögen von 1 g Extract nur 0,8 g Glycose. Nach der Verzuckerung von Dextrin durch zweistündiges Erhitzen mit 2 procentiger Salzsäure auf 90° ergab die Titration 8,8 Proc. Verlust an Dextrin. Bei dreistündigem Erhitzen betrug der Verlust schon 19,9 Proc. Trotz dieser beiden Fehlerquellen erachtet Derselbe dieses Verfahren als nützlich zur Auffindung grober Verfälschungen.

F. Reinitzer[1]) gab eine Methode an zur Bestimmung des *Lupulins* im *Hopfen*.

Van der Marck[2]) trocknet zur Bestimmung der *Alkaloïde* in *Cocablättern* 50 g der letzteren mit 20 g Magnesia und Wasser bei 60° ein, zieht mit Aether aus, destillirt den Auszug ab, versetzt den Verdampfungsrückstand mit zweiprocentiger Salzsäure (etwa 30 ccm), filtrirt diese Lösung, schüttelt sie mit Aether aus, um färbende Substanzen zu entfernen, macht sie darauf

---

1) Chem. Centr. 1889 b, 714 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 466 (Ausz.). — 2) Chem Centr. 1889 b, 206 (Ausz.).

ammoniakalisch und extrahirt nunmehr die Alkaloïde mit Aether. Dieser letzte ätherische Auszug wird über Chlorcalcium entwässert, verdunstet, der Rückstand im Exsiccator getrocknet und gewogen.

M. Popovici[1]) hat Beiträge zur Analyse des *Tabaks* geliefert. Bei der Bestimmung des *Stickstoffs* gab die Methode von Dumas höhere Resultate als diejenige von Kjeldahl[2]), und letztere höhere Werthe als das Verfahren von Will-Varrentrapp.

Auf ausführliche Mittheilungen Th. v. Weinzierl's[3]) über die mechanisch-mikroskopische Analyse von *Futtermehlen* sei hiermit verwiesen.

E. Wrampelmeyer[4]) hat das Verfahren zur Bestimmung des *Fettes* in *Leinkuchen* genau beschrieben. Man zieht mit Aether aus, welcher nicht völlig wasserfrei zu sein braucht. Die abgewogene Substanz (3 g) wird in der Hülse eine Stunde im Leuchtgasstrome bei 100° getrocknet, sodann drei Stunden lang continuirlich mit Aether in einem Heberapparate extrahirt, wobei man durch Regulirung des Erhitzens Sorge trägt, dafs die Flüssigkeit alle 1 bis 1½ Minuten abfliefst. Der Verdampfungsrückstand ist eine Stunde lang bei 95 bis 98° zu trocknen.

A. Mayer[5]) beschrieb den mikroskopischen Nachweis von *Erdnufs-* in *Leinkuchen*.

L. Reuter[6]) machte Mittheilungen über die Prüfung der *Senegawurzel* auf Identität und Alter.

F. A. Flückiger[7]) verfährt zur Bestimmung des Werthes der *Ipecacuanha* (*Brechwurzel*) in folgender Weise. Man erschöpft 10 bis 20 g des Pulvers im Extractionsapparate mit siedendem Chloroform, welchem 1 ccm Ammoniakflüssigkeit (Stärke? *B.*) zugefügt worden war, bis kein Alkaloïd mehr aufgenommen wird, verjagt das Chloroform, trocknet den Verdampfungsrückstand bei 100° und wägt ihn. Derselbe wird al

---

1) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 182. — 2) JB. f. 1883, 1585. — 3) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 739 (Ausz.). — 4) Landw. Vers.-Stat. 36, 287. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 380 (Ausz.). — 6) Arch. Pharm. [3] 27, 549. — 7) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 259 (Ausz.).

Emetin betrachtet. Seine Menge beträgt durchschnittlich nur 1 Proc.

A. Kremel[1]) löst *Manna* (1 g) zur Prüfung auf ihre Reinheit in 1 Thl. Wasser in der Hitze, fügt 10 Thle. 95procentigen Alkohols hinzu, erhitzt zum Sieden und filtrirt durch entfettete Wolle. Nach Vertreiben des Alkohols hinterbleibt der reine (?! *B.*) *Mannit*, von welchem die officinelle Manna mindestens 75 Proc. enthalten sollte.

C. Denner[2]) weist eine Verfälschung des *Perubalsams* mit *Benzoëharz* oder *Storax* durch die Aufsuchung der *Storesine* und *Benzoresine* nach, welche im reinen Perubalsam nicht enthalten sind und die unlösliche Baryumverbindungen liefern. — Die Firma Gehe[3]) hat das betreffende Verfahren abgekürzt.

R. A. Cripps[4]) zieht *Tolubalsam* zum Nachweise eines Zusatzes von *Storax* oder *Harzen* etwa 15 Minuten lang mit warmem Schwefelwasserstoff aus, verdunstet den filtrirten Auszug und löst den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure. Wenn der Balsam rein war, so entsteht eine rosenrothe Lösung, deren Färbung für längere Zeit beständig ist. Bei Anwesenheit von Storax oder Harzen geht dagegen jene Farbe rasch in Braun über. Schon 1 Proc. des Verfälschungsmittels soll sich in dieser Weise erkennen lassen.

L. Ricciardi[5]) verfährt bei der Analyse der *Pflanzenaschen* in folgender Weise. Die Lösung der Asche in Salpetersäure wird behufs Abscheidung der Kieselsäure verdampft, sodann in drei gleiche Theile getheilt. In dem einen Theile sucht man in bekannter Weise die Basen auf und bestimmt sie; nachdem man zuvor die Phosphorsäure durch salpetersaures Wismuth (Lösung von 68,45 g krystallisirtem Wismuthnitrat in 200 g Salpetersäure von der Dichte 1,25, welche auf ein Liter verdünnt wird) in der Siedehitze und aus dem Filtrate das Wismuth durch Schwefelwasserstoff abgeschieden hat. Im zweiten Theile wird die Schwefel-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 257 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 254 (Ausz.). — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 377 (Ausz.). — [5]) Staz. sperim. agrar. 17, 322 (Ausz.).

säure durch salpetersaures Baryum, das Chlor im Filtrate durch Silbernitrat, und im Filtrate vom Chlorsilber die Phosphorsäure in der Siedehitze durch obige Wismuthnitratlösung gefällt, wobei man sechs Stunden stehen läfst und das phosphorsaure Wismuth ($BiPO_4$) nach dem Trocknen bei 130 bis 140° wägt.

G. Lechartier[1]) beschrieb die Methode, nach welcher E. *Pflanzenstoffe* behandelt, um deren Gehalt an *Asche* zu bestimmen. Die Angaben enthalten nichts wesentlich Neues.

Holde[2]) erkennt die Gegenwart von *Wasser* in *zähflüssigen Oelen* an dem Schäumen der letzteren beim Erhitzen, und zwar bereits unterhalb von 100°.

Derselbe[3]) prüft *fette Oele* zum Nachweise eines Gehaltes an *Mineralölen* in folgender Weise. Er löst ein erbsengrofses Stück Aetzkali in etwa 5 ccm absoluten Alkohols in der Siedehitze auf, setzt drei bis vier Tropfen des zu prüfenden Oeles hinzu, kocht eine Minute lang und rührt 3 bis 4 ccm Wasser ein. Bleibt die Lösung klar, so ist kein Mineralöl zugegen. Wenn weniger als 1 Proc. der letzteren vorhanden war, so erfolgt noch eine deutliche Trübung beim Wasserzusatze. In Anwesenheit gröfserer Mengen Mineralöl bewirken schon wenige Tropfen Wasser eine Trübung.

F. Breinl[4]) gab einige Methoden an zur Analyse der *Türkischrothöle*, um deren Gehalt an *Fettsäuren*, *Oxyfettsäuren* und *Neutralfett* zu bestimmen.

H. Nördlinger's[5]) Abhandlung über *freie Fettsäuren* in *Oelen* kann erst im Jahresberichte für 1890 im Kapitel „Technische Chemie“ berücksichtigt werden.

J. Muter und L. L. de Koninck[6]) haben eine verbesserte Methode zur Analyse von *Fetten* und *Oelen* angegeben. Hiernach werden 3 g der Probe mit 50 ccm Alkohol und etwas Aetzkali im Wasserbade verseift. Zur Lösung fügt man Phenolphtaleïn, darauf Essigsäure bis zur schwach sauren und schliefslich alkoholische

---

[1]) Compt. rend. 109, 727. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 435 (Ausz.). — [3]) Daselbst (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 734 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 214 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 183. — [6]) Chem. Centr. 1889 b, 384 (Ausz.).

uge bis zur leicht alkalischen Reaction. Bei der Analyse ler Oele wird Phenolphtaleïnpapier verwendet. Diese neu- Flüssigkeit giefst man nach und nach in ein siedendes ch von 200 ccm Wasser und 30 ccm 10 procentiger Blei- lösung. Nach schnellem Abkühlen wird die klare Flüssig- bgegossen, der Rückstand mit heifsem Wasser gewaschen larauf durch zwölfstündige Digestion auf bedecktem Filter twa 120 ccm Aether aufgelöst. Das Filtrat ist in einer leren, oben verschliefsbaren Bürette bis zum Volum von m mit Salzsäure (1:4) aufzufüllen, nach dem Schütteln bsitzenlassen die wässerige Schicht unten abzuziehen, die sche Lösung wiederholt zur Entfernung der Salzsäure mit r zu waschen, durch Aetherzusatz auf ein passendes Volum 200 ccm) zu verdünnen und ein gemessener Theil derselben, dem Verjagen des Aethers und dem Zusatze von 50 ccm ol, mit $^1/_{10}$-Normalsodalauge zu titriren. 1 ccm der letzteren icht 0,0282 g Oelsäure. Als Indicator dient Phenolphtaleïn. ie Jodzahl zu finden, vertreibt man aus 50 ccm der obigen schen Lösung den Aether durch trockene Kohlensäure bei 50°, versetzt mit 40 ccm des Hübl'schen[1]) Reagens, läfst ınden bei Lichtabschlufs stehen, fügt 35 ccm 10 procentige liumlösung hinzu, verdünnt mit Wasser auf 250 ccm und nach Zusatz von Chloroform mit Hyposulfitlösung. Aus blinden Versuche mit derselben Menge Reagens allein er- sich die von dem so erhaltenen Resultate abzuziehende Jod- . Der Unterschied liefert durch Umrechnung auf 100 g nz das Jodabsorptionsvermögen.

. Hoffmeister[2]) bespricht die Methode zur Prüfung des ltens der *Schmieröle* bei niederen Temperaturen. Er ver- t als Bad eine bei ihrem Gefrierpunkte gesättigte Chlor- mlösung, die durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz heilweisen Gefrieren gebracht wird. Die Temperatur der- bleibt constant, so lange noch ausgeschiedene, feste Be- heile vorhanden sind und resp. so lange noch nicht die Masse erstarrt ist.

JB. f. 1884, 1823 f. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 214 (Ausz.).

O. Bach[1]) hat ein Verfahren angegeben zur Prüfung der *Schmieröle* auf ihre Fähigkeit, zu verharzen oder sauer zu werden.

E. H. Amagat und F. Jean[2]) berichteten über die optische Analyse der *Oele* und der *Butter*. Sie erachten, dafs die Veränderungen, welche der Brechungsindex verschiedener Oele durch die allgemein zu ihrer Verfälschung angewandten Substanzen erleidet, für eine optische Controllmethode verwendet werden können. Sie beschreiben ein speciell für diese Art von Untersuchungen construirtes *Refractometer*. Es ergab sich, dafs zahlreiche Proben eines und desselben Oeles bei der Beobachtung in diesem Apparate nur wenig unter einander abweichende Brechungsvermögen zeigen. Mit demselben läfst sich auch die Gegenwart von *Oleomargarin* in der Butter feststellen, welche letztere zu diesem Zwecke geschmolzen werden mufs. Man schmilzt bei niedriger Temperatur, filtrirt, löst in Aether, wäscht diese Lösung mit lauwarmem Wasser, verjagt den letzteren und trocknet bei 110°. Aus reiner Butter verschiedener Herkunft resultirt dabei ein Product, welches constant um 35 Theilstriche des Apparates nach links ablenkt. Dieser trägt eine empirische Scala, bei welcher die durch Klauenfett bedingte Abweichung als Nullpunkt dient. Margarin lenkt nur um 19 Theilstriche nach links ab. Butter mit 10 Proc. Margarin lenkte nur um 32 Theilstriche ab, so dafs noch weniger als 10 Proc. des letzteren nachweisbar sind. Da alle *Pflanzenöle* stark nach rechts ablenken, so sind Verfälschungen mit solchen in der Butter leicht zu erkennen.

J. Baessler[3]) hat gezeigt, dafs, ebenso wie bei der Bestimmung des *Fettes* in *Leinkuchen*[4]), auch bei derjenigen in *Mohnkuchen* die in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Extraction der zuvor bei 100° getrockneten Substanz mit Aether zu niedrige Resultate giebt, und zwar in Folge von Verharzung eines Theiles des Fettes durch Oxydation, welcher Theil hierdurch seine Löslichkeit in Aether einbüfst. Diese Verluste an Fett treten nicht

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 905. — [2]) Compt. rend. 109, 616. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 36, 367. — [4]) JB. f. 1888, 2592.

das Trocknen im Wasserstoffstrome vorgenommen der Bestimmung des *Wassergehaltes* soll man die n zwei bis drei Stunden auf 90° erhitzen, wobei anze Menge des Wassers ausgetrieben und eine Gehme durch Verharzung von Oel vermieden wird. and bestimmt man das Fett durch Extraction mit

ger [1]) veröffentlichte Notizen zur Prüfung der *rohen* Die Probenahme darf nicht bei niedriger Temperatur da sonst ein Theil der Fettsäuren fest wird, so dafs, vart von Mineralölen, die überstehende Flüssigkeit viel Oele enthalten würde. Ist das spec. Gewicht bei 15° s 0,912 bis 0,916, so sind *Mineralöle* zugegen. Wenn öher ist, so sind *Harzöle* vorhanden. Gute Oelsäure in jedem Verhältnisse mit 85 procentigem Alkohol, demselben Mineralöle, Harzöle, *Pflanzenöle* oder *Fette* ind. Petroleumbenzin mufs die Oelsäure klar auflösen; heiligen Falle sind *Seifen*, *Wasser* oder *Alkohol* zut 1,5 bis 2 Vol. Ammoniaklösung soll Oelsäure eine tine bilden. Bei Anwesenheit von Mineral- oder Harz- dies nicht der Fall sein.

S. Girard [2]) kritisirte die seither vorgeschlagenen zur qualitativen und quantitativen Analyse von *fetten n* des Handels, um darin Verfälschungen aufzufinden. dlung zerfällt in drei Theile, deren erster von der er verschiedenen analytischen Methoden handelt, und den organoleptischen, physikalischen und chemischen. Theil umfafst die qualitative Analyse, um die Natur ein angenommenen Oeles festzustellen, also dieses zu n, und um die Reinheit eines gegebenen Oeles festowie ferner die quantitative Analyse oder Oleometrie, enge eines jeden Vertreters in einem Oelgemische heren Bestandtheile eines jeden Oeles zu bestimmen.

Centr. 1889a, 455 (Ausz.). — [2]) Monit. scientif. [4] 3, 937,

Der dritte Theil (Monographie) beschäftigt sich mit der Aufsuchung von Verfälschungen der trocknenden und nicht trocknenden Oele (aus *Oliven*, *süfsen Mandeln*, *Sesam*, *Erdnufs*, *Baumwollsamen*, *Bucheckern*, *Aprikosenkernen*, *Kohlsaat*, *Senf*, *Ricinus*, *Croton tiglium*, *Leinsamen*, *Nüssen)*, nachdem zunächst die Gewinnung der Oele, ihre Reinigung und die Aufbesserung ranziger Oele behandelt worden sind. Er folgert aus Seinen Untersuchungen, dafs die bekannten Methoden zur Analyse der *fetten Pflanzenöle* gestatten, ein als rein angenommenes Oel zu identificiren, die Reinheit eines gegebenen Oeles zu erkennen oder eventuell Verfälschungen desselben mit *Oelsäure*, *Harz*, *schweren Theerölen*, *Fischthranen* und *Harzöl* festzustellen, die Bestandtheile eines Gemisches pflanzlicher Oele zu charakterisiren und ihre Menge zu bestimmen, wenn nicht mehr als höchstens vier Oelsorten zugegen sind.

W. Bishop[1]) hat gefunden, dafs *Sesamöl* im frischen Zustande beim Schütteln mit Salzsäure diese nicht färbt. Dagegen färbt das Oel nach mehrtägigem Stehen an der Luft und am Sonnenlichte Salzsäure von 21 bis 22° B. grün. Wenn man ein Oel verwendet, welches einige Jahre der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesen war, so scheiden sich aus der Säure blauviolette Flocken ab, welche in Salzsäure mit grüner Farbe löslich sind. Die Substanz zeigt ein sehr ähnliches spectroskopisches Verhalten wie Chlorophyll. Vermöge dieser Thatsachen kann man frisches von altem Sesamöl unterscheiden und noch Beimengungen von 5 bis 10 Proc. des Oeles im *Olivenöl* erkennen.

Die Deutsche *Pharmacopöe-Commission*[2]) giebt folgende Vorschrift zur Untersuchung von *Mandelöl.* Man digerirt 10 g Oel mit 15 g Natronlauge und 10 g Weingeist, bis die Mischung sich geklärt hat. Sodann setzt man 100 ccm Wasser nebst überschüssiger Salzsäure hinzu und wäscht die ausgeschiedene ölige Säureschicht mit warmem Wasser. Die Säuren müssen bei 15° flüssig bleiben, sowie in 1 Vol. Weingeist löslich sein. Zusatz von mehr Weingeist

[1]) Chem. Centr. 1889b, 820 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 116 (Ausz.).

darf keine Trübung bewirken. Die Fettsäuregemische der hier in Betracht kommenden Oele haben die folgenden Schmelzpunkte: aus Mandelöl 14,2°, Olivenöl 24 bis 29°, Sesamöl 23,5 bis 35°, Erdnufsöl 26,5 bis 35° und aus Cottonöl 32 bis 43°. Mischungen des Mandelöls mit den anderen Oelen liefern Fettsäuregemische, deren Schmelzpunkte um so höher über 14° liegen, je mehr von den fremden Oelen zugegen ist. Wenn dem Mandelöl mehr als 20 Proc. jener Oele beigemischt sind, so werden die freien unlöslichen Fettsäuren bei 16 bis 17° gelatinös. Bei geringeren Zusätzen scheidet die weingeistige Lösung (1:2) der Fettsäuren bei 16° feste Fettsäuren ab.

M. Gröger[1]) hat gefunden, dafs es bei der Bestimmung der Verseifungszahl des *Cocusöls* nöthig sei, das letztere mit einem erheblichen Ueberschusse halb normaler alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde lang zu kochen, bevor man mit halb normaler Salzsäure zurücktitrirt. Ebenso lagen die Verhältnisse bei ranzigem *Olivenkernöl* und in gewissem Grade auch bei *Palmöl*. Bei Anwendung von 5 g Fett soll man mindestens mit einem Ueberschusse von 5 ccm $^1/_2$-normaler alkoholischer Kalilauge arbeiten.

J. Braun[2]) bedient sich zur directen Bestimmung des *Ricinusöls* in *Oelgemischen* des Verhaltens jenes Oeles bei rascher, trockener Destillation, wobei es etwa 61 Proc. eines schwammigen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Rückstandes ergiebt. *Leinöl*, *Olivenöl*, *Baumwollsamenöl* und alle anderen Oele geben keinen solchen unlöslichen Rückstand. Man destillirt eine gewogene Menge des Oelgemisches bei 265°, wobei in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde die Masse plötzlich aufschwillt. Es wird alsdann mit dem Erhitzen aufgehört, auf 50 bis 60° erkalten lassen und hinter einander mit fünfprocentiger Ammoniaklösung, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 100° eine Stunde lang getrocknet, der Waschprocefs wiederholt, wieder getrocknet und der unlösliche Rückstand gewogen. Durch Multiplication der Procente an Rückstand mit 1,63 soll sich der Gehalt des Gemisches an Ricinusöl ergeben.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 61. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 39 (Ausz.).

H. Gilbert[1]) hat Beiträge geliefert zur Prüfung des *Ricinus*
Er hat ein Ricinusöl untersucht, welches 19 Proc. *Harzöl* e
hielt. Bei dieser Gelegenheit studirte Derselbe das Verhal
von Ricinusöl und Harzöl gegen Salpetersäure vom spec. Gewi
1,31. Es ergab sich, dafs reines Ricinusöl beim Schütteln
1 Thl. Salpetersäure sich schwach bräunt, während die Sä
ungefärbt bleibt. Harzöl wird dagegen bei kurzer Behandlu
mit Salpetersäure fast schwarz, die Säure gelbbraun. Jenes
Harzöl verfälschte Ricinusöl gab mit Salpetersäure die React
des Harzöles, nur in schwächerem Grade.

K. Hazura[2]) hat ein Verfahren angegeben, um im *Ol*
des Handels noch 1 Proc. *Leinölsäure* aufzufinden. Dasse
basirt auf der Thatsache, dafs Oleïn vorwiegend Oelsäu
$C_{18}H_{34}O_2$, neben wenig Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, enthält
bei der Oxydation in alkalischer Flüssigkeit mit übermang
saurem Kalium als feste Oxydationsproducte die bei 137° schm
zende, in Wasser und Aether kaum lösliche Dioxystearinsäu
$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$, die bei 173 bis 175° schmelzende, in Was
sehr schwer, in Aether nicht lösliche Tetraoxystearinsä
(Sativinsäure), $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, und die in Aether und Was
leicht lösliche Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$, liefert. Dagegen best
die Leinölsäure neben wenig Oelsäure aus Linolsäure und hau
sächlich aus Linolensäure und Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$(O
Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Leinölsäure
Kaliumpermanganat entstehen als feste Oxydationsprodu
Dioxystearinsäure, Tetraoxystearinsäure, zwei Hexaoxystea
säuren, $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$, und Azelaïnsäure. Von den bei
Hexaoxystearinsäuren ist die bei 203° schmelzende Linus
säure in Wasser schwer, in Aether nicht löslich und die
173° schmelzende Isolinusinsäure in Wasser leicht, in Aet
nicht löslich. Das Verfahren zur Prüfung des Oleïns ist
folgendes. Man verseift 50 g des fraglichen Oleïns mit verdünnt
alkoholischen Kali, verjagt den Alkohol und löst in einem Li
Wasser. Die stark alkalische Lösung wird mit einem Liter fü

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1428. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 283.

er Kaliumpermanganatlösung vermischt, nach einer
is einer Stunde filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure
rt und wiederum filtrirt. Sodann neutralisirt man,
uf etwa 300 ccm ein, säuert mit Schwefelsäure an, wobei
ein Niederschlag entsteht, und schüttelt mit Aether aus,
ıer filtrirt zu haben. Wenn der Niederschlag im Aether
lich ist, so besteht er nur aus Azelaïnsäure und das
r frei von Leinölsäure. Ist dagegen der Niederschlag
nicht löslich, so war wahrscheinlich Leinölsäure zu-
Zur Bestätigung krystallisirt man den in Aether un-
Theil des Niederschlages einigemale aus Wasser oder
um. Liegt der Schmelzpunkt des Productes oberhalb
war zweifelsohne Leinölsäure vorhanden. Die Säure-
es Productes darf 150 nicht übersteigen, da diejenige
öxystearinsäuren 147,3 beträgt.

rullé [1]) hat über Reactionen der *fetten Oele* mit Silber-
richtet.

ujard und J. Waldbauer [2]) haben einige Methoden zur
g von *Baumwollsamenöl* im *Schweineschmalz* einer Prü-
rworfen. Es wurde die Silbernitratprobe nach dem von
[3]) modificirten Bechi'schen [4]) Verfahren ausgeführt.
chweineschmalz, *Mohnöl*, *Oliven-* und *Sesamöl* reducirten
lösung nicht, während die Mischungen des ersteren mit
öl, je nach dem Gehalte an letzterem, theils eine mehr
iger starke rothbraune bis braune, theils eine schwarze
nahmen. Weiter hat Derselbe das Verfahren von
in Anwendung gebracht, nach welchem man die gelben
n beobachtet, die beim Behandeln des Schmalzes mit
und Ammoniak resultiren. Es wurden 25 g der filtrirten
mit 25 ccm einer auf etwa 35° erwärmten Lösung von
essigsauren Blei (50 g Bleiacetat und 100 ccm Wasser),
5 ccm Ammoniaklösung versetzt und das Ganze gut
hüttelt, so dafs eine gleichmäfsige Emulsion entstand.

---

pt. rend. 109, 118. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 119. —
88, 2598. — [4]) JB. f. 1884, 1667; f. 1887, 2473.

Gemische von Schmalz und Baumwollöl geben rasch eine gelb
rothe Färbung, welche beim Stehen zunimmt. Mohn-, *Raps*
Sesamöl und reines Schweineschmalz veränderten sich selbst i
mehreren Tagen nicht. Der Nachweis des Baumwollöls geling
sehr leicht mit den Methoden von Bechi und Livache. Auc
das Maumené'sche[1]) Verfahren der Bestimmung der Temperatur
erhöhung beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure ist hierz
brauchbar, doch gestattet dasselbe keine annähernde Schätzun
der Menge des zugesetzten Baumwollöls, im Gegensatze zu Mau
mené's Ansicht. Ebensowenig gelingt die colorimetrische Be
stimmung mit Silbernitrat. Besseren Aufschlufs liefert di
Hübl'sche[2]) Jodadditionsmethode. Für amerikanisches Schweine
schmalz fanden Dieselben die Jodzahl 61 bis 62, für Baum
wollöl 105,3 und 111. Von Ihnen selbst ausgelassenes Schmalz ga
die Zahl 56. Aber die ausschliefsliche Anwendung der Hübl'sche
Methode zur quantitativen Bestimmung und auch lediglich zu
Aufsuchung des Baumwollöls wird unmöglich, wenn das Schmal
Rindsstearin (Oleostearin) enthält, da dies nach Williams[3]) di
Jodzahl 21 hat. Dagegen kann geschlossen werden, dafs ei
Schweineschmalz, welches Silbernitrat reducirt und über 66 Pro
Jod absorbirt, mit Baumwollöl verfälscht sei.

G. Halphen[4]) berichtete über die Messung des durch *Fett-säuren* absorbirten *Broms*, sowie über die Anwendung der Be
stimmung dieses Broms zur Nachweisung *vegetabilischer Oele* i
Schweineschmalz. Man bringt in einen Kolben 20 g Schwefel
kohlenstoff, 1 g des Fettes oder der daraus abgeschiedenen Fett
säuren, setzt überschüssiges, titrirtes Bromwasser hinzu, schüttel
um, so dafs der Schwefelkohlenstoff das Brom löst, läfst 1
Stunden stehen und bestimmt den Bromüberschufs vermittels
einer Eosin (Tetrabromfluoresceïn) enthaltenden Natronlauge
Dabei wird die zu Anfang braune Flüssigkeit immer heller bi
farblos und erhält durch einen Ueberschufs an Aetznatron ein
Rosafärbung. Da die Pflanzenöle mehr Brom aufnehmen als da

---

[1]) JB. f. 1881, 1025. — [2]) JB. f. 1884, 1823. — [3]) JB. f. 1888, 2598. —
[4]) Chem. Centr. 1889b, 819.

efett, so kann man ihre Gegenwart in letzterem leicht en.

A. Wilson [1]) brachte eine Arbeit zur Untersuchung des *eschmalzes* auf *Baumwollsamenöl* und *Rinderfett*. Ueber ein te Muster von Baumwollöl gaben die Silbernitratreaction nehr, obgleich sie sich im übrigen noch wie früher ver- Auch die isolirten Fettsäuren [2]) bewirkten keine Reaction it Silbernitrat. Der Bestandtheil des Baumwollöls, welcher berreduction bewirkt, scheint sich also mit der Zeit zu n. — Derselbe hat gefunden, dafs reines Schmalz beim fen auf Wasser von 38° sich nicht ausdehnt, während *inder-* und *Hammeltalg* thun, welche sich in unzählige en vertheilen und durch eine rasche rotirende Bewegung etrieben werden. Wenn Schmalz mit 10, 15, 20 und . Rindstalg versetzt ist, so läfst sich durch Beobachtung rke der Expansion und der erforderlichen Zeit der Talg- annähernd bestimmen. Für Hammeltalg gilt dasselbe. chweineschmalz verhält sich aber nach längerem Auf- en (acht Monate) genau wie Rinds- oder Hammeltalg, so ch diese Prüfungsart hinfällig wird. Was die Unter- von Schweineschmalz auf Baumwollöl nach Hübl's [3]) e anlangt, so bemerkt Derselbe, dafs Er nie mehr als . Jod für *Schmalz* und 110 für *Baumwollöl* verbraucht Ferner verlange *Rindsfett* nicht 41 sondern 44 Proc. Jod. in Schmalz Baumwollöl enthält, so kann man seinen Ge- Rindsfett oder Stearin nicht ermitteln. Wilson hat noch für *Lein-*, *Raps-*, *Biber-*, *Palm-*, *Oliven-*, *Cocusöl*, *talg*, *Knochenfett* und *Talg* das Absorptionsvermögen für gestellt.

ckairy [4]) besprach den Nachweis des *Baumwollsamen-ins* im *Schmalz* nach den bekannten Methoden zur Unter- der Fette und Oele. Die von Ihm untersuchten Schmalz- des Handels besafsen bei 50° fast genau das gleiche spec.

---

[1]) hem. News 59, 99. — [2]) Vgl. Milliau, JB. f. 1888, 2590. — [3]) JB. 823. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 2, 310.

Gewicht, nämlich 0,8890 bis 0,8915. Auch stark ranziges *Schmalz* (0,8895), *Oleostearin* (0,8885) und *Rindsnierenfett* (0,8895) zeigten ziemlich annähernd dieses spec. Gewicht. Dagegen betrug das spec. Gewicht von frischem *Baumwollsamenöl* 0,897 und dasjenige des alten Oeles 0,896. Es kann also von diesen Producten nur das Baumwollöl das spec. Gewicht des Schmalzes erhöhen. Die Methode von Hübl[1]), bei welcher das Absorptionsvermögen der Fette und Oele für Jod ermittelt wird, giebt zwar mit Schmalz, Baumwollöl gegenüber, sehr verschiedene Resultate; es ist aber leicht, Mischungen herzustellen von Baumwollöl mit solchen Substanzen, welche kein Jod oder nur wenig davon absorbiren, so dafs das Gemisch sich ungefähr wie Schmalz verhalten würde, zumal verschiedene Schmalzsorten ziemlich abweichende Resultate ergeben. Auch das Absorptionsvermögen der freien Fettsäuren für Jod ist nicht entscheidender. Derselbe schlägt daher vor, die flüssigen Fettsäuren zu isoliren und deren Absorptionsvermögen für Jod zu ermitteln. Zu diesem Zwecke löst Er 2 g der freien gesammten Fettsäuren in 25 ccm Alkohol von 95 Proc. in der Hitze und fügt 10 ccm einer heifsen, gesättigten alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei hinzu. Nach wenigen Minuten fallen die Bleisalze der festen Säuren aus, während die flüssigen Fettsäuren gelöst bleiben. Nach einer Stunde wird auf 15° abgekühlt, eine Stunde bei dieser Temperatur hingestellt, sodann filtrirt, etwas Salpetersäure zum Filtrate gesetzt und heifses Wasser hinzugefügt. Von den auf der Flüssigkeit schwimmenden flüssigen Fettsäuren behandelt man 0,2 bis 0,3 g nach Hübl's Methode. Während die flüssigen Fettsäuren aus frischem Schmalz die Jodzahl 92,71 gaben, lieferten diejenigen aus Baumwollmargarin die Zahl 144,14. Mit flüssigen Säuren aus Gemischen beider Fettarten, welche 75, 50 und 25 Proc. Schmalz enthielten, erhielt Er die Jodzahlen 107,31, 121,92 und 130,17 Mit ranzigem Schmalze wurden etwas niedrigere Werthe erhalten.

E. Hirschsohn[2]) hat Mittheilungen gemacht über den

[1]) JB. f. 1884, 1823. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 12, 586.

Nachweis von *Baumwollsamenöl* im *Olivenöl.* Ersteres giebt in Chloroformlösung mit Goldchlorid eine intensiv himbeerrothe Färbung, während die anderen von Demselben untersuchten *Oele* diese Färbung nicht geben. Zusätze von 10 Proc. Baumwollsamenöl können indessen nicht in allen Oelen mit Hülfe dieser Reaction erkannt werden, z. B. nicht im *Rapsöl*, dagegen im *Erdnufs-*, *Mohn-*, *Rüb-*, *Ricinus-* und *Sonnenblumenöl*, sowie namentlich im *Oliven-*, *Sesam-* und *Mandelöl.* Im Olivenöl kann man noch Beimengungen von 1 Proc. Baumwollsamenöl durch die nach 15 bis 20 Minuten eintretende hellviolette Färbung erkennen.

E. Bechi[1]) bemerkt, mit Rücksicht auf den Nachweis von *Baumwollsamenöl (Cottonöl)* im *Olivenöl*, dafs Er selbst bereits vor Hirschsohn[2]) die Anwendung von Chlorgold, allerdings in ätherischer Lösung, zu gleichem Zwecke vorgeschlagen habe. Betreffs der Methode von Milliau[3]) erwähnt Derselbe, dafs die freien, gereinigten Säuren des Baumwollsamenöles mit Silbernitrat keinerlei Reaction geben. Was die Angabe Milliau's betrifft, dafs einige Olivenöle bei der Methode von Bechi[4]) eine Reaction gegeben hätten, so bemerkt Derselbe, dafs Er bei keinem Olivenöle diese Reaction hat erhalten können, selbst nicht bei einstündigem Erhitzen. Für die Ausführung Seiner eigenen Methode empfiehlt Bechi die von Cannizzaro u. s. w.[5]) vorgeschlagenen Abänderungen (Zusatz von etwas Salpetersäure zur Silbernitratlösung, vorherige Filtration der Oele).

Deifs[6]) zieht zum Nachweis von *Baumwollsamenöl* im *Olivenöle* die Methode von Livache[7]) mit Bleioxyd der Prüfung mit Silbernitrat[8]) vor, da letztere Anlafs zur Verwechselung mit Cruciferenölen und mit durch Schwefelkohlenstoff extrahirten Oelen geben kann. Man löst das Oel (10 ccm) in Aether (10 ccm), versetzt mit einer concentrirten Lösung (5 ccm) von neutralem Blei-

[1]) Chem. Centr. 1889b, 392 (Ausz.). — [2]) Dieser JB., S. 2506. — [3]) JB. f. 1888, 2590. — [4]) JB. f. 1884, 1667; f. 1887, 2473. — [5]) JB. f. 1887, 2473 (Commission des italienischen Finanzministeriums). — [6]) Chem. Centr. 1889b, 719 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1888, 2592. — [8]) Vgl. die vorstehenden Abhandlungen.

acetat, schüttelt, fügt Ammoniaklösung (5 ccm) hinzu und schüttelt abermals. Bei Gegenwart von Baumwollöl tritt eine orangerothe Färbung auf, und zwar noch in Anwesenheit von 5 Proc. desselben.

Nach A. Horwitz[1]) bestehen die für *Wolle* verwendeten *Schmelzöle* gewöhnlich aus einem Gemenge von Olivenöl und Baumwollsamenöl, welche in einer Lösung von Ammoniak und Soda emulgirt sind. Zu ihrer Untersuchung überschichtet man 1,5 bis 2 g des Schmelzöles mit Alkohol und Aether, schüttelt kräftig und läfst einige Stunden stehen. Die ungelöst bleibende *Soda* wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Vom Filtrate dient die eine Hälfte zur Bestimmung des *Fettes*, die andere zu derjenigen des *Ammoniaks*. Das Fett wird durch Verdunsten, Trocknen bei 100 bis 120° und Wägen bestimmt. Das Ammoniak wird durch Zusatz von Salzsäure mit Platinchlorid u. s. w. ermittelt. Der *Wassergehalt* ist durch Verdampfen des Schmelzöles, Trocknen bei 100 bis 120° und Abzug des Ammoniaks vom Gewichtsverluste zu finden. Ein untersuchtes Schmelzöl enthielt in Procenten 14,16 Fett, 0,91 Soda, 0,32 Ammoniak und 84,45 Wasser.

R. Benedikt und A. Grüfsner[2]) empfehlen die Methode von Zeisel[3]) zur Bestimmung des *Methoxyls* in organischen Verbindungen für die Untersuchung von *Fetten*, *Harzen* und *ätherischen Oelen*, um neue Kriterien für die Beurtheilung dieser Körperklassen zu gewinnen. Sie wandten das Verfahren auf eine grofse Anzahl ätherischer Oele an und rechneten die Resultate auf ursprünglich vorhanden gewesenes Methyl aus. Die gefundenen Procentwerthe bezeichnen Sie als *Methylzahl*, wobei die anderen Alkyle ebenfalls als Methyl berechnet werden. Ein Gehalt der ätherischen Oele an Aethern der höheren Alkohole giebt sich dadurch zu erkennen, dafs die über dem Jodsilber stehende Flüssigkeit sich selbst in mehreren Stunden nicht klärt, da immer neue Mengen der überdestillirenden höheren Jodalkyle Zersetzung bewirkten.

---

[1]) Dingl. pol. J. 271, 29. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 872, 1087. — [3]) JB. f. 1885, 1955.

O. Wallach[1]) kritisirte in abfälliger Weise die Methode von Kremel[2]) zur Prüfung der *ätherischen Oele*, welche auf der Verseifung der letzteren mit alkoholischer Kalilösung beruht.

R. H. Davies[3]) hat die von v. Hübl[4]) zur Prüfung fetter Oele vorgeschlagene Methode auf eine Anzahl *ätherischer Oele* angewendet[5]). Er theilt auf Grund der erhaltenen Resultate die ätherischen Oele in vier Gruppen ein. 1. Solche mit keiner oder sehr geringer Jodabsorption (Substitution), wohin zu rechnen sind: *Bittermandelöl* oder *Benzaldehyd*, *Cassia-*, *Kamillen-*, *Zimmt-*, *Feldkümmel*, *Nelken-*, *Jamaicapfeffer-*, *Senf-*, amerikanisches und japanesisches *Pfefferminz-*, *Gaultheriaöl*. 2. Solche, bei welchen die Reaction langsam eintritt, aber später beträchtlich wird (englisches *Dill-* und *Kümmelöl*). 3. Aetherische Oele, welche sofort aber nur mäfsig viel Jod aufnehmen (*Kalmus-*, *Eucalyptus-*, *Fichtennadel-*, *Polei-*, *Sassafras-*, *Sandelholz-*, *Fraunminzöl*). 4. Diese Klasse giebt sofort die Reaction, und zwar in kräftiger Weise (englisches *Anissamen-*, *Sternanis-*, *Bergamot-*, *Copaiva-*, *Cubeben-*, *Fenchel-*, *Juniperus-*, *Lavendel-*, *Spitz-*, *Citronen-*, *Majoran-*, *Rosmarin-*, *Rauten-*, *Muscatnufs-*, *Terpentinöl*).

Auch H. W. Snow[6]) benutzt zur Prüfung *ätherischer Oele* auf Reinheit das Absorptionsvermögen für Jod. Wenn ätherische Oele mit Jod und Quecksilberchlorid behandelt werden, so verbrauchen sie sehr verschiedene Mengen Jod[7]). Behufs der Prüfung löst man 0,1 bis 0,25 g des Oeles in 10 ccm Chloroform und fügt eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid im Ueberschusse hinzu. Nach 48 Stunden setzt man Wasser und Jodkalium hinzu und titrirt das überschüssige Jod mit unterschwefligsaurem Natrium zurück. *Pfefferminzöl* absorbirt sehr wenig, *Terpentinöl* sehr viel Jod. Man kann sich dieses Verhaltens zum Nachweise von Terpentinöl im Pfefferminzöl bedienen.

R. Williams[8]) arbeitete über die Auffindung der Ver-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 64 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1888, 1418; nicht in den JB. übergegangen. — [3]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 821. — [4]) JB. f. 1884, 1823. — [5]) Siehe auch Kremel, Chem. Centr. 1888, 1418; nicht in den JB. übergegangen. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 4. — [7]) Vgl. Davies, vorige Abhandlung. — [8]) Chem. News 60, 175.

fälschungen in *ätherischen Oelen*. Er hat bei Mustern von 26 der wichtigsten ätherischen Oele das spec. Gewicht bei 14°, das Sättigungsvermögen für Aetzkali und das Absorptionsvermögen für Jod, sowie den Siedepunkt festgestellt. Zur Bestimmung des Kaliverbrauches wurden die Essenzen mit überschüssiger, alkoholischer $^1/_2$-Normalkalilösung gekocht, sodann der Ueberschufs der letzteren mit $^1/_2$-Normalsäure zurücktitrirt. Diese Untersuchungsart hat für einige ätherische Oele wichtige Resultate ergeben. Bei vielen Arten von Essenzen gaben mehrere Muster, obgleich von verschiedenen Quellen herstammend, bei obigen vier Untersuchungsarten nahezu übereinstimmende Resultate. Für andere ätherische Oele war dies dagegen nicht der Fall. Dieses Verhalten hing wahrscheinlich von einer bereits stattgehabten, theilweisen Oxydation derselben ab, oder von einer zufälligen Verunreinigung, oder von einer wirklichen Verfälschung.

R. A. Cripps[1]) erörterte den Einflufs der Dauer der Einwirkung bei der Bestimmung des Jodabsorptionsvermögens *ätherischer Oele*. Er erachtet eine 18 stündige Einwirkung für die zweckmäfsigste. Auch die Temperatur beeinflufst die Absorption des Jods. Die Methode kann nur dann brauchbare Resultate geben, wenn sie stets unter völlig gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Dies geht aus den Unterschieden zwischen den Jodzahlen hervor, welche Davies[2]), Snow[3]) und Williams[4]) für die nämlichen ätherischen Oele gefunden haben.

H. W. Snow[5]) macht zur vorstehenden Mittheilung von Cripps einige Bemerkungen. Nach Ihm hat Barentheim[6]) zuerst die Jodabsorption *ätherischer Oele* bestimmt.

R. Williams[7]) bestätigte die Angaben von Cripps (siehe oben) über den Einflufs der Dauer der Einwirkung auf die Resultate bei der Bestimmung des Jodabsorptionsvermögens *ätherischer Oele*.

H. Hager[8]) bedient sich zur Identificirung mehrerer *ätherischer Oele (Essenzen)* eines „Glycerina alkoholisata" genannten

---

1) Chem. News 60, 236. — 2) Dieser JB., S. 2509. — 3) Daselbst. — 4) Daselbst. — 5) Chem. News 60, 245 (Corr.). — 6) Barenthin (?), vgl. JB. f. 1886, 1828. — 7) Chem. News 60, 261. — 8) Chem. Centr. 1889 a, 298 (Ausz.).

Reagenses. Letzteres besteht aus einem Gemische gleicher Theile Glycerin vom spec. Gewicht 1,259 bis 1,262 und absoluten Alkohols. Es soll dazu dienen, um in ätherischen Oelen Verfälschungen mit *Alkohol*, *Terpentinöl*, *Benzin*, *Benzol*, *Mineralölen*, *fetten Oelen* u. s. w. aufzufinden. Zu diesem Zwecke versetzt man 1 Vol. der *ätherischen* Oele mit 2 Vol. des Reagenses. Wenn die Oele, welche an sich vom Reagens nicht klar gelöst werden, Alkohol enthalten, so liefern sie, je nach dem Gehalte an letzterem, selbst mit einer geringeren Menge des ersteren klare Mischungen, auch bei Verfälschungen mit *Chloroform*, Steinkohlenbenzin oder anderen ätherischen Oelen, welche mit dem Reagens in keinem Verhältnisse klare Gemische geben. Aetherische Oele, welchen etwa 10 Proc. an fetten oder mineralischen Oelen oder Benzin zugesetzt worden war, geben gewöhnlich bei Hinzufügung von 16 bis 20 Vol. des Mittels keine klare Mischung, bei starker Verfälschung selbst nicht bei 30°. Wenn die ätherischen Oele, welche für sich von dem Reagens klar aufgenommen werden, mit Terpentinöl verfälscht sind, so verlangen sie 5 bis 10 Vol. desselben mehr, um eine klare Lösung zu erzielen. Auffallend war der Unterschied zwischen den ätherischen Oelen aus Theilen der Aurantien, von denen einige nur wenige Volume, andere aber 15 und mehr Volume des Reagens zur Auflösung erforderten.

Kremel[1]) erhitzt *natürliches*, Blausäure enthaltendes *Bittermandelöl* aus *bitteren Mandeln* zur Prüfung desselben mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge und neutralisirt darauf mit Salzsäure. Bei dieser Neutralisation scheidet sich Benzoïn ab, welches nach dem Trocknen gewogen wird. Die Menge desselben beträgt 40 bis 50 Proc. des angewendeten Oeles. Das Bittermandelöl aus *Aprikosenkernen* giebt viel weniger, blausäurehaltiges, *Kirschlorbeeröl*, sowie *künstliches* Bittermandelöl *(Benzaldehyd)* kein Benzoïn. Das Filtrat vom Benzoïn scheidet bei weiterem Zusatze von Salzsäure Benzoësäure ab, welche mit Aether aufgenommen und durch Verdampfen dieser Lösung bestimmt werden kann. Die Menge derselben betrug 11,6 bis 12,3 Proc. bei zwei

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 376 (Ausz.).

Sorten echten, blausäurehaltigen Bittermandelöls, 24 P
einem Oele aus Aprikosenkernen, 20 Proc. bei einem bl
freien Bittermandelöl, 24,5 Proc. bei einem künstlichen
mandelöl, 32,9 Proc. bei einem blausäurehaltigen Kirschl
und 13,4 Proc. bei einem blausäurefreien Kirschlorbeeröl

E. Nickel[1]) bestätigte die Angabe Ihl's[2]), dafs
mit *schwefelsaurem Anilin* eine Farbenreaction giebt.

H. W. Snow[3]) beschäftigte sich mit dem Nachwe
Verfälschungen im *Pfefferminzöl.* Wenn 5 Proc. *Alkohol* (od
zugegen sind, so wird das Oel beim Schütteln mit Fuchsin
roth. In Gegenwart von *Campheröl* mufs die auch beim S
von reinem Pfefferminzöl mit Salpetersäure vom spec.
1,42 eintretende rötlichbraune Färbung nicht innerhalb zw
dreier Stunden verschwinden, sondern zwei Tage bestehen
Zum Nachweise von *Terpentinöl* genügt die polariskopisc
fung nicht, da französisches Terpentinöl ebenfalls links
ist. Die Unlöslichkeit des Terpentinöls in 80 procentige
hol erlaubt selbst nicht, einen Gehalt von 50 Proc. Ter
zu erkennen. Zweckmäfsig ist die fractionirte Destillatio
die Bestimmung des Jodabsorptionsvermögens. Wenn
Essenzen mit einer Lösung von Goldchlorid in Chlorofor
so ergeben sich charakteristische Reactionen. Terpent
wirkt dabei rasche Reduction ohne eine wesentliche
Campheröl erzeugt langsam eine hellblaue Farbe, *Copaiv*
allmählich verschwindende schön blaue Färbung, Pfeffe
schnell eine blaue, später in Violettroth übergehende.

H. Gilbert[4]) hat beobachtet, dafs *Cassiaöle*, wel
Ansprüchen der Pharmacopoea Germanica, Aufl. II, völlig ge
einen sehr beträchtlichen Verdampfungsrückstand von
Natur hinterliefsen. Die Bestimmung des letzteren gescha
Erhitzen von 1 g des Oeles auf einem flachen Uhrglase
bis 120° bis zum constanten Gewichte. Die hohen Geh
nicht flüchtigen Bestandtheilen können nicht durch di

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 592. — [2]) Dieser JB., S. 2513. — [3]) P
Trans. [3] 19, 1056. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 1406.

Einwirkung von Luft und Licht auf das Cassiaöl erklärt werden, zumal letzteres in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird. Reines Cassiaöl vom spec. Gewicht 1,060 besafs nach dem Auflösen von 20 Proc. Colophonium das spec. Gewicht 1,065. Es entsprach alsdann noch den Anforderungen der Pharmacopoea Germanica. Bei der in der letzteren vorgeschriebenen Prüfung mit Salpetersäure können echte Oele als verfälscht und verfälschte als rein resultiren. Die Säurezahl, d. h. der Verbrauch an Milligrammen Kaliumhydrat für 1 g Oel, giebt einen Anhaltepunkt für die Menge des in einem Cassiaöle enthaltenen Harzes. Zur Bestimmung dieser Zahl löst man 2 g Cassiaöl in 30 ccm Alkohol und titrirt mit alkoholischer Kalilösung in Gegenwart von Phenolphtaleïn.

A. Ihl[1]) hat gefunden, dafs *ätherische Oele*, welche *Phenole* enthalten, mit Alkohol, etwas Rohrzucker und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen eine intensive blaugrüne Färbung liefern. Beim *Pfefferminzöl* wird diese Reaction nicht durch das *Menthol* hervorgebracht, da *Krauseminzöl* dieselbe nicht giebt. *Nelkenöl*, *Cassiaöl* und *Pimentöl*, welche sämmtlich *Eugenol* enthalten, erzeugen mit alkoholischer *Phloroglucin*lösung und concentrirter Salzsäure eine Rothfärbung. Mit *schwefelsaurem Anilin* geben die drei Oele in Gegenwart von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, die in der Wärme stärker wird. *α-Naphtylaminsulfat* erzeugt eine orangegelbe Färbung. — Nach Demselben[2]) rührt die Reaction, welche *ätherische Oele* mit Phloroglucin und Salzsäure liefern, vom *Eugenol* her, welches für sich allein dieselbe Reaction giebt; *Vanillin* reagirt damit nur in schwächerem Grade. Auch in einigen *Balsamen* ist Eugenol enthalten. Letzteres wird durch concentrirte Schwefelsäure dunkel gefärbt, und dabei entstehen einige, in siedenden Alkalilaugen lösliche Condensationsproducte. Da *Holz* durch concentrirte Schwefelsäure geschwärzt wird und da diese Färbung beim Kochen mit Alkalilaugen verschwindet, so schliefst Derselbe, dafs das Holz Eugenol enthalte.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 264. — [2]) Daselbst, S. 432.

Nach Demselben[1]) ist bei der Reaction[2]) (Gelbfärbu zwischen den *Salzen aromatischer Amine* und *ätherischen Oe* welche *Eugenol* enthalten, die Gegenwart von Salz- oder Schwe säure nicht nöthig. Auch *Anethol* enthaltende ätherische O geben mit jenen Salzen gelbe bis rothe Färbungen. Von d Salzen der aromatischen Amine wirken *essigsaures α-* o *β-Naphylamin* am empfindlichsten. Man wendet sie in Eises gelöst an. *Nelkenöl*, *Pimentöl* oder *Zimmtöl* werden durch eine al holische Auflösung von *schwefelsaurem Anilin* sofort gelb, du eine essigsaure Lösung der Naphtylamine rothgelb gefä Aehnlich verhält sich *Esdragonöl*. *Anisöl*, *Sternanisöl* und *Fench* färben sich mit schwefelsaurem Anilin nach einiger Zeit lichtg mit essigsaurem Naphtylamin sofort rothgelb. In diesen äth schen Oelen bewirkt wahrscheinlich das *Anethol* die Gelbfärbu Von den das letztere enthaltenden ätherischen Oelen giebt *Esdragonöl* mit Phloroglucin und Schwefelsäure eine charak ristische Reaction.

A. Aignan[3]) gab Kunde von einer Verfälschung des *fr zösischen Terpentinöles*, von deren qualitativem Nachweise u von der quantitativen Ermittelung. Das Verfälschungsmittel *Harzöl* sein. Zum Nachweise dient die optische Polarimet Das Harzöl kann zwar stärker nach links ablenken als Terpentinöl, und zwar um etwa 10°, aber trotzdem das sp Drehungsvermögen des letzteren erniedrigen. Das Terpenti aus Südwestfrankreich hat ein spec. Drehungsvermögen —60° 26′ bis 63° 20′. Im Mittel ist $[\alpha]_D = -61° 30'$. Nach V setzen mit 5 Proc. Harzöl zeigte ein solches Oel nur noch e spec. Drehung von —54°. Die von Demselben untersuchten d Typen von farblosem Harzöl besafsen resp. die spec. Rotatio vermögen —72°, —32° und —21°. Nur die erstere Quali kann zu obiger Verfälschung dienen. Wenn man ein mit Har verfälschtes Terpentinöl der fractionirten Destillation unterwi so ergiebt sich aus dem spec. Rotationsvermögen des Rückstand

---

1) Chem. Zeitg. 1889, 465. — 2) Derselbe, dieser JB., vorige A handlung. — 3) Compt. rend. 109, 944.

ob Harzöl zugegen war und welche Art des letzteren. Aufserdem kann man auch die Drehungsvermögen der einzelnen, zu messenden Fractionen mit denjenigen der ebenso erhaltenen Antheile aus Gemischen bekannter Zusammensetzung von Terpentinöl und den verschiedenen Harzölsorten vergleichen.

E. Hirschsohn[1]) versuchte, sich zum Nachweise von Verfälschungen des *Lärchenterpentins (venetianisches Terpentin)* mit *gewöhnlichem Terpentin* der Bestimmungen der Säurezahl und der Esterzahl zu bedienen. Für fünf Sorten gewöhnlichen und für 16 Sorten venetianischen Terpentins fand Er resp. die Säurezahlen 100,52 bis 130,69 und 66,52 bis 74,83, sowie die Esterzahlen 3,55 bis 9,60 und 30,20 bis 50,81. Das Verhältnifs der beiden Zahlen zu einander war resp. 1 : 0,03 bis 1 : 0,08 und 1 : 0,4 bis 1 : 0,7. Bei den grofsen Schwankungen, namentlich der Säurezahlen, können selbst Verfälschungen mit 30 Proc. gewöhnlichem Terpentin nicht sicher erkannt werden. Bessere Resultate giebt die folgende Prüfungsart. Man übergiefst 1 bis 2 g des Terpentins mit 5 bis 10 ccm Ammoniaklösung vom spec. Gewicht 0,96 und vertheilt das erstere möglichst mit einem Glasstabe. Reines Lärchenterpentin giebt dabei allmählich einen halbfesten Rückstand und eine fast klare Flüssigkeit. Bei Gegenwart von gewöhnlichem Terpentin vertheilt sich dagegen die feste Masse viel schneller und es resultirt eine milchige Trübung, wenn gröfsere Mengen des Verfälschungsmittels zugegen sind. In dieser Weise können noch 10 Proc. des gewöhnlichen Terpentins aufgefunden werden. Wird ferner 1 g Terpentin mit 3 g 80 procentigen Alkohols geschüttelt, so giebt Lärchenterpentin eine fast klare Lösung, das gewöhnliche Terpentin dagegen nicht. In letzterem Falle setzt sich bald mehr als die Hälfte des Terpentins ab. In dieser Weise lassen sich noch 30 Proc. des gewöhnlichen im venetianischen Terpentin auffinden.

T. C. Palmer[2]) schrieb über die Prüfung des *Blauholzextracts.* Da das *Hämatin* in vielen Beziehungen sich ähnlich dem *Tannin* verhält, so ist es interessant, zu wissen, dafs letzteres

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 561. — [2]) Chem. News 59, 262.

ein fast farbloses *Kupfersalz* giebt. Hämatin wird von Hautpulver ebenso leicht absorbirt wie Tannin.

O. Schweifsinger[1]) löst *Blauholzextract* (2 bis 5 g) zum Nachweise eines Zusatzes von *Zucker* in Wasser (50 ccm), versetzt mit Bleiessig (10 ccm), filtrirt nach kurzem Stehen und polarisirt im Rohr von 100 mm Länge. Reine Extracte bewirken keine Drehung oder nur eine schwach linksseitige. Die Flüssigkeit (25 bis 30 ccm) wird darauf mit soviel Salzsäure versetzt, dafs das Blei als Chlorblei ausfällt und etwas Salzsäure (0,5 g) im Ueberschusse vorhanden ist, eine halbe Stunde unter Rückflufs erhitzt, nach dem Erkalten unfiltrirt mit Soda neutralisirt, nunmehr filtrirt und mit Fehling'scher Lösung titrirt. Zwei reine Extracte waren zuckerfrei. Drei verdächtige ergaben 6, 7 bis 8 Proc. und ein verfälschtes 20 Proc. Zucker.

M. Hönig[2]) zieht käuflichen *Indigo* zur Bestimmung seines Gehaltes an *Indigotin* in einem continuirlich wirkenden Extractionsapparate mit heifsem Anilin oder Nitrobenzol aus, verdampft die Lösung auf ein geringes Volum und wägt die nach dem Erkalten und dem Zusatz von Alkohol abfiltrirten, sowie mit Alkohol gewaschenen, danach bei 110° getrockneten Krystalle von Indigotin, welche eine schön kupferrothe Farbe besitzen. Die meisten anderen im Indigo enthaltenen organischen Stoffe (Indigoroth, Indigobraun u. s. w.) sind ebenfalls in Anilin und Nitrobenzol löslich, und zwar viel leichter als das Indigotin. Letzteres erhält man aber in reinem Zustande, wenn die vorgeschriebenen Bedingungen eingehalten werden. Zur Ausführung der Analyse mischt man 0,5 bis 0,8 g des gebeutelten Indigo's mit 3 bis 4 Vol. Bimssteinsand von etwa 1 mm Korngröfse möglichst gleichmäfsig, extrahirt vollständig mit etwa 50 ccm wasserfreiem Anilin oder Nitrobenzol (innerhalb etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden), destillirt den Auszug bis auf etwa 15 bis 10 ccm ab, läfst erkalten, mifst das Volum der Flüssigkeit annähernd, verdünnt letztere mit 5 bis 6 Vol. starkem Alkohol, filtrirt, wäscht die Krystalle mit

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 374 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 280.

Alkohol, trocknet sie bei 110° bis zum constanten Gewichte und wägt. Zu ihrem Gewichte mufs man für ein Volum von je 10 ccm des Destillationsrückstandes als Correctur 0,0013 resp. 0,0021 g hinzuzählen, um der Löslichkeit des Indigotins in Anilin oder Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur Rechnung zu tragen. In dem gewogenen Indigotin ist durch eine Aschenbestimmung eine etwaige mechanische Verunreinigung durch Bimssteinstaub aufzusuchen und diese eventuell zu berücksichtigen.

J. Mayrhofer[1]) bemerkte Folgendes über den Nachweis von *Arsen* und *Zinn* in *Conditoreiwaaren* und *Gebrauchsgegenständen*. Um kleine Mengen Arsen aufzufinden, ist es nicht erforderlich, die organischen Substanzen vollständig zu zerstören, sondern es genügt, *Gewebe* mit concentrirter Salzsäure auszuziehen. *Zuckerwaaren* werden entweder mit Salzsäure ausgezogen oder mit Salpetersäure zersetzt. Sodann kommen die Flüssigkeiten in den Marsh'schen Apparat, um danach das Gas durch $^1/_{100}$ Normalsilberlösung zu leiten und den Ueberschufs der letzteren mit Rhodankalium zurück zu titriren. Um Zinn in Zuckerwaaren aufzufinden, zerstört man diese mit Salpetersäure, verdampft mit Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser und Salzsäure auf, leitet bei 60 bis 70° Schwefelwasserstoff ein, filtrirt, verbrennt das Filter, reducirt die Asche im Wasserstoffstrome, löst sie in Salzsäure und prüft das Verhalten der Lösung gegen Quecksilberchloridlösung.

L. de Koninck[2]) besprach die Bestimmung kleiner Mengen von *Chrom* und *Baryum* in *Nahrungsmitteln*. Von *Pfeffer* oder *Zuckerwaaren*, welche mit kohlensaurem Baryum oder chromsaurem Blei verfälscht sind, verascht man 25 g, schmilzt den Rückstand mit 4 Thln. Soda und 4 Thln. Salpeter 15 Minuten lang, laugt mit Wasser aus, verdampft die Lösung auf etwa 20 ccm und bestimmt den Gehalt an Chrom auf colorimetrischem Wege durch Vergleichung der Farbe der Flüssigkeit mit derjenigen einer Auflösung von Kaliumchromat, von welcher 1 ccm 0,001 g chromsaurem Blei entspricht. Den in Wasser unlöslichen

[1]) Chem. Centr. 1889a, 706 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, S. 811 (Ausz.).

Theil der Schmelze zieht man mit verdünnter Salzsäure aus un bestimmt in der Lösung das Baryum in Form des Sulfates, nac dem etwa vorhandenes Blei zuvor durch Schwefelwasserstoff au gefällt worden ist.

P. Soltsien[1]) verfährt in folgender Weise zur Untersch dung von *Weizen-* und *Roggenmehl* in *Backwaaren*. Man beha delt eine gröfsere Menge des zerkleinerten Gebäckes mit etw Wasser unter Zusatz von Salzsäure und Kaliumchlorat auf de Wasserbade, bis die Masse dünnflüssig und hell geworden i und sich das vorhandene Fett auf der Oberfläche der Flüssi keit ziemlich rein abgeschieden hat. Falls zu wenig Fett zugeg war, so wird etwas reines Butterfett zugesetzt. Darauf verdün man stark mit heifsem Wasser, rührt um und läfst auf de Wasserbade erkalten. Das erstarrte Fett, welches die im G bäcke enthaltenen Harze und viele Gewebetheilchen enthä wird auf angewärmtem Objectträger mikroskopisch geprüft.

F. Benecke[2]) hat von dem Nachweise von *Roggen-* i *Weizenmehle* eine Abhandlung veröffentlicht.

V. Planchon[3]) rührt zur Bestimmung der *Acidität* d *Mehle* 5 g der letzteren nach und nach mit 50 ccm kalten Wasse an, läfst einige Minuten stehen, setzt Phenolphtaleïn hinzu u titrirt mit $^1/_{20}$ Normalalkalilauge. Die Acidität wird auf Schwef säure berechnet. Die Acidität des mit Wasser angerührt Mehles nimmt in den ersten Stunden nicht wesentlich zu. U die gesammte Acidität der Mehle zu finden, mufs man die mit überschüssigem Alkali behandeln und mit Säure zurüc titriren.

G. Heinzelmann[4]) hat vergleichende Bestimmungen d *Stärke* in der *Kleie*, einmal nach Aufschliefsen unter 3,5 at Druck mit 0,5procentiger Milchsäure ($2^1/_2$ Stunden hindurch), d andere Mal nach Behandeln mit Malzauszug bis zum Verschwi den der Jodreaction in den Trebern (mikroskopische Prüfun

---

1) Chem. Centr. 1889b, 215 (Ausz.). — 2) Landw. Ver.-Stat. 36, 337. 3) Chem. Centr. 1889b, 886 (Ausz.). — 4) Zeitschr. angew. Chem. 18 557 (Ausz.).

und nachfolgender Inversion des Filtrates durch Salzsäure, mit Fehling'scher Lösung ausgeführt. Erstere Verzuckerungsmethode gab zu hohe Resultate. Als nun die beim Behandeln mit Malzauszug erhaltenen Treber mit Wasser oder 0,5 procentiger Milchsäurelösung $2^1/_2$ Stunden unter 3,5 atm. Druck erhitzt wurden, gingen erhebliche Mengen *Cellulose* in Lösung. Die in dieser Weise aufgelöste Cellulose war nicht gährungsfähig. Man mufs daher in *Körnerfrüchten* die Stärke durch Malzauszug verzuckern, wenn es sich um die Bestimmung der letzteren handelt.

F. Coreil [1]) hat einen Gang zur Untersuchung der *Nudeln* auf *fremde Farbstoffe* angegeben.

Schumacher-Kopp [2]) giebt zur Auffindung von *Alaun* im *Brot* die folgenden Reactionen an. Wenn man alaunhaltiges Brot mit einem wässerigen Auszuge von Blauholz durchtränkt und an der Luft trocknet, so wird dasselbe blau, während alaunfreies Brot gelbbraun erscheint. Der wässerige Auszug von Limaholz und eine einprocentige, alkoholische Alizarinlösung färben alaunhaltiges Brot schön roth, alaunfreies nur gelb bis gelbbraun. Auch *Kupfer* enthaltendes Brot wird durch diese beiden Reagentien etwas roth gefärbt.

L. Padé [3]) sprach von neuen Verfälschungen des *Kaffees* und deren Nachweise. Avarirter oder in Gährung begriffener Kaffee wird gewaschen und darauf mit *Azofarbstoffen* gefärbt resp. auch angeröstet. Um diese Verfälschungsart nachzuweisen, bestimmt man die Dichte des Kaffees, welche bei guter Waare 1,368 bis 1,041 beträgt, während bei jenem aufgearbeiteten Producte nur 1,000 gefunden wird. Santos-Kaffee, welchen Derselbe durch obige Manipulation in Java-Préanger verwandelt hatte, besafs ein spec. Gewicht von 0,899 und 0,929. Derartige Kaffeesorten des Handels, welche mit β-Naphtolorange gefärbt waren, hatten eine Dichte zwischen 0,900 und 0,939. Zur Nachweisung der *Azofarbstoffe* taucht man die Bohnen in starken Alkohol, verdampft die Lösung und nimmt den Rückstand mit Wasser

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 370 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 433. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 341 (Ausz.).

auf. Die braune Lösung giebt alle charakteristischen Reaction der Azofarben. Färbungen mit *Indigo*, *Berlinerblau* oder *Bl* *chromat* lassen sich schon beim Verreiben des Kaffeepulvers zw schen den Fingern erkennen. Da der grüne Kaffee beim Röst 17 bis 19 Proc. an Gewicht verliert, so fügen die Kaufleute ih bis 20 Proc. Wasser und Glycerin oder Vaseline hinzu, oder au Palmöl, durch welche Stoffe die Verdunstung des dem Kaff einverleibten Wassers verhütet werden soll. Solche Kaffeeart haben die Dichte 0,650 bis 0,770. Diese Verfälschungsart leicht zu erkennen.

Karz[1]) gründet eine Methode zur Bestimmung der *Cicho* im *Kaffee* darauf, dafs der Gehalt der ersteren an *Chlor* neunm so grofs sei (0,28 Proc.) als derjenige des gemahlenen Kaffees.

Zipperer[2]) sprach von der Mikrochemie des *Thees* und *Caca*

A. Pinchon[3]) hat im gepulverten *Pfeffer* häufig *Oliv* *abfälle* und *Stärke* als Verfälschungsmittel (welche? *B*!) ang troffen, einmal auch *Sägespäne*. Verfälschtes Pfefferpulver lä sich schon an der Alkalinität der Asche erkennen. So enthi die *Asche* von *schwarzem Pfeffer* 16,67 Proc. Alkali (auf ne trales kohlensaures Natrium berechnet), diejenige von *weifs* *Pfeffer* 1,01 Proc., während die Asche der *Olivenabfälle* 5,75 8,64 Proc. Alkalicarbonat aufweist. Aufserdem ist auch d Chlorgehalt charakteristisch, welcher bei schwarzem Pfeffer 6, bei weifsem 1,7 und bei *Olivenkernen* 1,54 bis 0,46 Proc. beträ

H. Unger[4]) glaubt, dafs *Furfurol* die Ursache der Viole färbung der *Paradieskörner* mit Schwefelsäure sei, welche Re tion zum Nachweise jener Körner im *Pfeffer* dienen kann. Au *Weizenkörner*, *Gerste*, *Kirschgummi* und *arabisches Gummi* liefe diese Reaction. Paradieskörner geben an Wasser 3,9 Proc. Dem Rückstande entzieht Alkohol 5,1 Proc. eines sehr sch und kratzend schmeckenden Extractes. Beim Kochen mit v dünnter Schwefelsäure bleibt daraus ein Harz zurück und resultirt eine Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit.

---

1) Chem. Centr. 1889a, 239 (Ausz.). — 2) Daselbst, S. 831 (Ausz.). 3) Daselbst 1889b, 946 (Ausz.). — 4) Daselbst, S. 218 (Ausz.); Zeitsc angew. Chem. 1889, 430 (Ausz.).

König und M. Wesener[1]) besprachen die Unter-
ng von *Obst-* und *Rübenkraut*.

v. Höhnel[2]) berichtete über mikroskopische *Papierprüfung*.

Godeffroy[3]) benutzt zur Bestimmung des *Holzschliffes*
ser) im *Papier* das Reductionsvermögen der Proben für
lorid.

Seliwanoff[4]) berichtete weiter[5]) über Reactionen des
s (*Holzfaserstoff*). Die früher[5]) von Ihm beschriebenen
reactionen kommen dem Lignin selbst, und nicht etwa be-
len Substanzen zu. *Vanillin* färbt sich mit Phenolen und
nter Schwefelsäure nicht. *Lindenholzfaser* verliert beim
eln mit Kalilauge von 1,25 Proc. erst dann das Ver-
Farbenreactionen zu geben, wenn lediglich die Cellulose
geblieben ist. Das Gleiche ergiebt sich bei der Darstel-
er Cellulose aus Holz nach der Natron- oder Sulfitmethode.
n Farbenreactionen gehen Phenole und Anilin mit dem
chemische Verbindungen ein. Auch viele andere Körper
mit Lignin chemische Verbindungen, ohne aber Farben-
nen zu liefern, wodurch dasselbe unfähig wird, solche
nen hervorzubringen. So wird z. B. mit Hydroxylamin be-
es Lignin durch Phloroglucin und Salzsäure nicht gefärbt,
nan es nicht zuvor mit Säure auskocht. Mit Lignin rea-
a) Ammoniak, sowie dessen Mono- und Disubstitutions-
te, nicht aber tertiäre Amine; b) Phenole. Phenylhydrazin
auf Lignin unter Ammoniakentwickelung, wie dies bei
kung desselben auf α-Oxyaldehyde oder α-Oxyketone der
t. Dabei resultirt ein krystallisirtes Product mit den
chaften des Hydrazons.

erselbe[6]) machte Mittheilungen über die *Holzfaser* der
Wenn man Cellulose nach dem Verfahren von Mit-
ich[7]) durch Erhitzen von Holz unter einem Drucke von

---

eitschr. anal. Chem. 1889, 404. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889,
sz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 564 (Ausz.). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8,
sz.). — [4]) Chem. Centr. 1889a, 549 (Ausz.). — [5]) Ber. 1887, 181;
den JB. übergegangen. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 549 (Ausz.). —
1879, 1150.

2,5 Atm. mit einer Lösung von Calciumdisulfit herstellt, so giebt das Product die Ligninreactionen nicht. In der erhaltenen Lösung finden sich vor: Essigsäure, Gummi und etwas Zucker (Galactose?). Das Gummi gab beim Kochen mit Phloroglucin und Salz- oder Schwefelsäure eine ähnliche Färbung wie die Holzfaser. Da die mit dem Gummi getränkte Cellulose nach dem Erhitzen auf 110 bis 120° die Eigenschaften und die Reactionen der Holzfaser besafs, während das Gummi nach dem Erhitzen für sich diese Reactionen nicht gab, so erachtet Derselbe, dafs die *Kieferholzfaser* eine Verbindung (Aether) der Cellulose mit dem Gummi vorstellte. Wahrscheinlich enthalten verschiedene *Holzarten* in ihrer Faser auch verschiedene Gummiarten.

R. Kegler[1]) hat gefunden, dafs, während die meisten Reagentien auf *Holzstoff* sowohl mit Vanillin als mit Coniferin Farbenreactionen liefern, *Phenol-Salzsäure* dies nur mit Coniferin, und *Thallin* nur mit Vanillin thut. Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Thallin in wässerigem Alkohol giebt mit verholztem Gewebe, ohne die Gegenwart einer Säure, Farbenreactionen von unbegrenzter Dauer. Die Schnitte werden in reinen Alkohol gelegt und darauf mit dem Reagens befeuchtet wobei sich alle verholzten Theile dunkelorangegelb färben, während Cellulose- und Korkmembranen ungefärbt bleiben.

A. Ihl[2]) lieferte Beiträge zu den Farbenreactionen der *verholzten Zellenmembranen*. *Zimmtaldehyd* giebt mit *Harnstoff*. *Antipyrin* und einigen *Alkaloïden* Farbenreactionen. Eine alkoholische Lösung von Harnstoff nimmt bei Zusatz von Zimmtaldehyd und concentrirter Salzsäure eine gelbe, beim Kochen in Röthlichgelb übergehende Farbe an. Käufliches Antipyrin giebt unter gleichen Verhältnissen eine gelbe, beim Kochen in Gelblichroth übergehende Färbung. Da nun die *Holzsubstanz* wahrscheinlich Zimmtaldehyd enthält[3]), so liefs Derselbe Harnstoff sowie Antipyrin auf *Lignin* einwirken, wobei gefunden wurde, dafs der Harnstoff ein ziemlich empfindliches Reagens

[1]) Chem. Centr. 1889b, 941 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 831. — [3]) Derselbe, dieser JB., S. 1499.

ignin ist. Wenn *Holz* in einer alkoholischen oder wässe- Lösung von Harnstoff (auch mit *Harn*) und concentrirter ıure befeuchtet wird, so tritt rasch eine ziemlich intensive ärbung auf. Holzstoff enthaltendes *Papier* reagirt in ähn- Weise. Mit käuflichem Antipyrin entsteht, selbst in der ıe, erst nach einer halben bis einer Stunde ein rother Fleck Iolz oder holzstoffhaltigem Papier. Sägespäne werden bei m Kochen mit Antipyrinlösung und concentrirter Salzsäure schön roth. Eine weingeistige Lösung von *Thymol* färbt in ıwart concentrirter Salzsäure Papier, welches Holzstoff ent- bald schön dunkelgrün.

E. Nickel[1]) hat Bemerkungen gemacht über die Farben- onen und die Aldehydnatur des *Holzes*. Die sogenannten *nreagentien* (Anilinsulfat, Phloroglucin, Indol u. s. w.) sind den Bedingungen, in welchen sie zum Nachweise des s verwendet werden, Erkennungsmittel für aromatische und nahe verwandte Aldehyde, mit denen sie unter Bildung Triphenylmethanfarbstoffen und analogen Verbindungen rea- Ebenso kann man die *Ligninreactionen* gegenwärtig noch einer bestimmten chemischen Verbindung zuschreiben, man sie aber bereits allgemein auf aldehydartige Bestandtheile Iolzes beziehen. Der Ansicht Singer's[2]), nach welcher es ıier um Reactionen von im Holze enthaltenem Vanillin han- sollte, widerspricht namentlich der Umstand, daſs *Vanillin* die Ligninreagentien wenig empfindlich ist. Eine Lösung /8 Proc. Vanillin giebt mit schwefelsaurem Anilin nur noch schwache Gelbfärbung. Noch weniger empfindlich sind die ionen des Vanillins mit Phenolen. Auſserdem ist bei den- ı ein gröſserer Säurezusatz erforderlich als bei den Lignin- onen. Die Reaction der Ligninreagentien mit Vanillin ist ieses nicht charakteristisch, da *salicylige Säure* mit Anilin- eine ähnliche Reaction liefert wie Vanillin. Daſs jene nreactionen einer aldehydartigen Substanz zukommen, zeigt Thatsache, daſs mit Alkalidisulfit durchtränktes Holz mit

---

Chem. Centr. 1889 b, 197 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1882, 595; nicht in B. übergegangen.

Anilinsulfat keine Reaction mehr giebt, sowie dafs eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung auf Holz wie auf Aldehyde reagirt, während Vanillin gegen diese Lösung sehr unempfindlich ist, und endlich, dafs Holz nach der Behandlung mit Hydroxylamin nicht mehr die Aldehydreactionen mit Phloroglucin u. s. w. zeigt.

G. Dommergue [1]) hat eine Tabelle veröffentlicht zur Erkennung *violetter*, *blauer*, *grüner*, *gelber*, *oranger* und *rother Farbstoffe* auf der *Faser* mit Hülfe einer Ammoniaklösung von 21° Be., Normalalkalilauge, Salzsäure von 21° Be. und Schwefelsäure von 66° Be., von welchen man je einen Tropfen auf die gefärbte Faser bringt. Ferner gab Derselbe Methoden an zur Untersuchung vieler im Handel vorkommender *Mischfarben*.

P. Nehring und H. Beckurts [2]) arbeiteten über die Werthbestimmung der mit *Quecksilberchlorid* getränkten *Verbandstoffe*. 20 g der letzteren werden mit 0,5 g Chlornatrium und 250 ccm warmen Wassers gemischt. Nach dem Erkalten bringt man das Ganze auf ein Liter, fügt zu 500 ccm des Filtrates 0,2 g Ferrosulfat, macht mit Natronlauge alkalisch und darauf mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Die durch entstandenes Quecksilberchlorür getrübte Flüssigkeit wird so lange mit $^1/_{100}$ Normaljodlösung versetzt, bis ein kleiner Ueberschufs der letzteren vorhanden ist, welchen man nach Zusatz von Stärkekleister sofort mit $^1/_{100}$ Normallösung von Natriumhyposulfit zurücktitrirt. Durch Multiplication der wirklich verbrauchten Cubikcentimeter der Jodlösung mit 0,0271 erfährt man den Gehalt an Quecksilberchlorid in 100 g des Verbandsmaterials.

G. Kafsner [3]) vertheidigt Seine [4]) Methode zur Werthbestimmung der mit Hülfe von *Quecksilberchlorid* bereiteten *Verbandstoffe* gegen von Nehring und Beckurts [5]) erhobene Einwände und kritisirt andererseits das Verfahren der Letzteren.

H. Beckurts [6]) hält die Bedenken von Nehring und Ihm

---

[1]) Monit. scientif. [4] 3, 25. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 191 (Ausz.); Chem. Centr. 1889a, 549 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889a, 756 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1888, 2559. — [5]) Siehe oben. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 756 (Ausz.).

gegen die Methode Kafsner's[1]) aufrecht und vertheidigt Sein[2]) eigenes Verfahren.

R. Brullé[3]) erhitzt zur Bestimmung des *Schwefels* in *Steinkohlen* letztere mit kohlensaurem Natrium und salpetersaurem Kalium in einem langen Schiffchen, welches luftdicht verschlossen ist, anstatt einen Tiegel anzuwenden. Die Masse wird auf dem Boden des Schiffchens ausgebreitet, sowie mit einer dünnen Schicht von Soda, Salpeter und etwas chlorsaurem Kalium bedeckt. In dieser Weise werden Verluste an Schwefel vermieden.

Die Verhandlungen[4]) des fünften Jahrescongresses der *Gesellschaft amtlicher Agrikulturchemiker* der Vereinigten Staaten von Nordamerika, welcher im August 1888 zu Washington abgehalten worden ist, über einheitliche Methoden zur Analyse von *Düngemitteln*, *Viehfutter*, *Melkereiproducten*, *Zucker* und *gegohrenen Flüssigkeiten* gestatten nicht wohl einen Auszug, zumal keine festen Normen aufgestellt worden sind.

L. Reuter[5]) berichtete über die Werthbestimmung der „*Blatta orientalis*" resp. ihrer *Extracte*.

E. Lagorce[6]) basirt den Nachweis von *Cochenille* in *Nahrungsmitteln* auf die Bildung des blaugrünen Lackes, welchen die *Uransalze* mit der Carminsäure geben. Man entzieht den Farbstoff mit Wasser oder schwachem Alkohol dem zu untersuchenden Gegenstande, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt mit Amylalkohol aus. Die Lösung in letzterem wird verdampft und die wässerige Auflösung des Rückstandes mit einigen Tropfen dreiprocentiger Uranacetatlösung versetzt. Wenn Cochenille zugegen ist, so tritt eine schön blaugrüne Färbung der Flüssigkeit auf, oder es bildet sich ein ebenso gefärbter Niederschlag. Dies hängt von der Menge des anwesenden Farbstoffes ab. Bei Säurezusatz schlägt die Farbe in Orange um. Um Cochenille im *Wein* nachzuweisen, wird dieser mit einer Mischung gleicher Theile von Amylalkohol und Toluol ausgeschüttelt u. s. w.

---

[1]) JB. f. 1888, 2559. — [2]) Dieser JB., S. 2524. — [3]) Monit. scientif. [4] 3, 230. — [4]) Chem. News 59, 7, 19, 31, 42, 53. — [5]) Arch. Pharm. [3] 27, 868. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 37 (Ausz.).

Auch andere Farbstoffe geben übrigens mit Uransalzen gefär Lacke, so der *Weinfarbstoff* einen hefefarbigen, *Blauholzextr* einen violetten, *Fernambukholz* einen rothbraunen, *Fliederfarbs* einen violetten Lack, u. s. w. Der Fliederfarbstoff ist in d Gemische von Amylalkohol und Toluol unlöslich. Der *Campec farbstoff* ist gelb; er geht bei Zusatz von Ammoniak in Roth Braun und mit Kaliumdichromat in Schwarz über. Der *Orsei farbstoff* wird in neutraler Lösung durch Uransalze nicht v ändert.

G. Teyxeira [1]) schrieb über die Aufsuchung von Verf schungen in der *Milch*. Um einen Zusatz von *Mandelmilch* erkennen, soll man einige Tropfen einer Lösung von Amygda hinzufügen. Wenn alsdann Geruch nach Blausäure auftritt, war Mandelmilch zugesetzt worden, deren Gehalt an Emul die Spaltung des Amygdalins bewirkt. Die *Emulsionen* ande Samen (*Lein-*, *Hanf-* und *Mohnsamen*) lassen sich in der Mi durch den Geruch oder Geschmack oder durch die mikros pische Untersuchung entdecken. Um *Eieralbumin* in der Mi aufzufinden, fällt man das Caseïn in der Kälte mit Essigsä und kocht das Filtrat auf. Alsdann fällt das Eiweifs aus Same emulsionen oder Vogeleiern nieder (ebenso wie das Albumin d Milch! *B.*). *Gummi*, *Dextrin* und *Traganthgummi* findet m nach der Coagulirung der Milch mit Essigsäure im Filtr durch Zusatz von Alkohol. Bei Anwesenheit von *Fischleim* u *Gelatine* giebt jenes Filtrat mit Tanninlösung eine Fällu *Hammelhirn* findet man mit dem Mikroskope. Wenn dies nic direct gelingt, so zieht man die Milch mit Aether aus, verdam den Auszug, verkohlt und sucht die Phosphorsäure auf. Wi solche gefunden, so war Gehirn zugegen gewesen. *Alkalidica bonate* sind zugesetzt worden, wenn das Filtrat von der Coag lation des Caseïns durch Essigsäure mehr als 0,33 Proc. Asc hinterläfst.

R. Bourcart [2]) beschrieb die Untersuchungen, welche angestellt, um reine *Milch* von gefälschter zu unterscheiden.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 203 (Ausz.). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 1, 24.

besprach die Bestimmung der *Dichte*, des Procentgehaltes an *Fett*, des *Verdampfungsrückstandes*, der *Asche*, der *Phosphate* und *Chloride* in letzterer, des *Milchzuckers*, der *Milchsäure* (Acidität). Die von Ihm angegebenen Methoden bieten nichts wesentlich Neues dar.

H. Faber [1]) berichtete über *condensirte Milch* und die Bestimmung des *Caseïns* und des *Albumins* in der *Milch*. Um zu erkennen, ob eine Milch wirklich frisch ist oder ob sie aus nicht gesüfster, condensirter Milch durch Wasserzusatz hergestellt wurde, kann das Verhalten des *Milchalbumins* beim Kochen benutzt werden. Nach Sebelien [2]) läfst sich aus frischer Milch das Caseïn durch Chlornatrium oder schwefelsaures Magnesium vollständig niederschlagen, während das Albumin (0,35 bis 0,45 Proc.) gelöst bleibt. Aus vorher auf 75° erhitzter Milch fällt dagegen die Hauptmenge des Albumins zugleich mit dem Caseïn aus. Ergiebt sich in einer Milch ein Albumingehalt von erheblich weniger als 0,35 bis 0,45 Proc., so war die Milch erhitzt oder aus condensirter Milch dargestellt worden. Behufs der Bestimmung des Albumins fällt man zunächst das Caseïn und darauf mit Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure das Albumin. Im letzteren Niederschlage wird der Stickstoff bestimmt.

Möslinger [3]) empfiehlt die Diphenylaminreaction auf *Salpetersäure* zur Untersuchung von *Milch* auf Zusatz von *Wasser*. Man kocht 100 ccm Milch mit 1,5 ccm 20 procentiger Chlorcalciumlösung auf und fügt 0,5 ccm des Filtrates tropfenweise, und ohne zu mischen, zu 2 ccm Diphenylaminlösung, welche sich in einer Porcellanschale befinden. Zur Herstellung der letzteren Lösung werden 20 mg Diphenylamin in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) gelöst und wird diese Lösung mit concentrirter Säure auf 100 ccm gebracht. Zwei bis drei Minuten nach Herstellung der Mischung schüttelt man leicht um und läfst wiederum stehen. Wenn Nitrate (Wasser) zugegen sind, so treten zuerst blaue Streifen auf und dann wird die ganze Flüssigkeit gleichmäfsig blau.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 521 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2586. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 196 (Ausz.).

L. Padé [1]) stellt, zum Nachweise und zur Bestimmung von *Natriumdicarbonat* in der *Milch*, die Alkalinität des in Wasser löslichen Antheiles der Asche der betreffenden Milch fest. Die Alkalinität der löslichen Asche reiner Milch ist so gering, dafs schon einige Tropfen $^1/_{10}$ Normalsäure dieselbe für 10 ccm Milch völlig aufheben und eine saure Reaction hervorrufen. Es gelingt also mit dieser Methode leicht, einen Zusatz von Natriumdicarbonat in der Milch aufzufinden. Wenn man dagegen durch alkalimetrische Titrirung des löslichen Theiles der Milchasche feststellen wollte, wie viel Natriumdicarbonat zugesetzt worden war, so würde man zu niedrige Resultate erhalten. Dies beruht darauf, dafs das kohlensaure Natrium sich während des Einäscherns mit dem phosphorsauren Calcium unter Bildung von phosphorsaurem Natrium und kohlensaurem Calcium umsetzt. Bei der Titrirung der Gesammtasche der Milch von Kühen verschiedener Rassen ergaben sich, unter Berechnung der Gesammtalkalinität (lösliche und unlösliche Carbonate) auf Procente Natriumdicarbonat, für verschiedene Proben Differenzen bis zu 0,082 Proc. Man kann daher mit dieser Methode einen Zusatz von 1 Prom. Natriumdicarbonat in einer beliebigen Milch noch nicht nachweisen. Da die lösliche Asche reiner Milch nur unwägbare Spuren von Phosphaten enthält, während diejenige aus dicarbonathaltiger daran reich ist, so genügt es, die *Phosphorsäure* zu bestimmen, um daraus die Menge des in Phosphat übergegangenen Natriumdicarbonates zu berechnen. Die Bestimmung der Alkalinität liefert das nicht in Phosphat verwandelte Natriumdicarbonat. Zur Ausführung dieser beiden Bestimmungen verfährt Padé in folgender Weise. Man bestimmt in der Asche aus 25 ccm der Milch die gesammte Alkalinität mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,0084 erhält man die Gramme des nicht in Phosphat übergegangenen Dicarbonates und durch Multipliciren mit 0,0336 die Procente. In der neutralen Flüssigkeit bestimmt man sodann die Phosphorsäure mit Uranlösung in essigsaurer

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 307; Compt. rend. 109, 154.

Flüssigkeit und berechnet die entsprechende Menge Dicarbonat, wobei man die Phosphorsäure als in Form von Dinatriumphosphat vorhanden annimmt. Die gefundene Gesammtmenge Dicarbonat (Procente) war 100 ccm der Milch zugesetzt worden.

B. F. Davenport [1]) analysirt *Milch* in folgender Weise. 5 g der Milch werden in einer Platinschale von bestimmter Form und Gröfse auf dem Wasserbade rasch abgedampft. Man trocknet eine halbe Stunde lang bei 105° und wägt. Der gewogene *Rückstand* ist mit Petroleumnaphta auf dem Wasserbade auszuziehen, wobei das *Fett* aus dem Gewichtsverluste bestimmt wird. Sodann dient der Rückstand zur Bestimmung der *Asche*. Der *Milchzucker* wird mit Hülfe des Saccharimeters von Soleil-Ventzke bestimmt.

W. Johnstone [2]) empfiehlt die vorstehend von Davenport angegebene Methode zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*. Das Adam'sche [3]) Verfahren, bei welchem man die Milch auf Papier eintrocknet und darauf das Fett extrahirt, erlaubt nicht die gleichzeitige Bestimmung der *festen Stoffe* der Milch. Es wird ferner bei demselben zu viel Fett gefunden, weil letzteres sich dabei rasch oxydirt und an Gewicht zunimmt. Das Verfahren Adam's ist aufserdem nicht anwendbar auf saure Milch.

A. W. Stokes [4]) bemerkt, dafs bei obiger Methode Davenport's nicht alles *Fett* ausgezogen werde. Nur vier Methoden lassen alles Fett in der *Milch* finden, nämlich die aräometrische und die gravimetrische von Soxhlet, der Lactocrit und die Methode von W. Schmidt [5]).

W. Johnstone [6]) erhielt nach Schmidt's [5]) Verfahren nicht so gute Resultate wie Stokes [7]).

A. W. Stokes [8]) hat die W. Schmidt'sche [5]) Methode zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* und im *Rahm* geprüft. Dieselbe wurde als äufserst genau und rasch ausführbar be-

[1]) Chem. Centr. 1889b, 998 (Ausz.); Chem. News 60, 213 (Ausz.). — [2]) Chem News 60, 233 (Corr.). — [3]) JB. f. 1885, 1987. — [4]) Chem. News 60, 233 (Corr.), 245 (Corr.). — [5]) JB. f. 1888, 2595. — [6]) Chem. News 60, 257. — [7]) Vgl. das nachfolgende Referat. — [8]) Chem. Centr. 1889a, 396 (Ausz.).

funden. — Derselbe[1]) beschrieb ferner genau die Art
Weise, wie Er die obige Bestimmung ausführt. In eine besond
bis zu 50 ccm graduirte Röhre bringt man 10 ccm frische oder
saure Milch, giefst etwa 10 ccm starke Salzsäure hinzu, k
unter Schütteln bis zur Braunfärbung, läfst etwa drei Min
stehen, kühlt durch Eintauchen in Wasser ab, füllt bis etwa
50 ccm-Marke mit Aether auf, verstopft die Röhre, schü
eine halbe Minute lang und läfst fünf Minuten absitzen.
dann liest man das Volum der Aetherschicht ab, verda
20 ccm davon in einer gewogenen Schale, trocknet im Luft
und wägt den Fettrückstand. Aus dessen Gewicht läfst sich
Fettgehalt des angewandten Milchvolums und der Procentge
in der Milch berechnen.

Th. Dietrich[2]) läfst die *Milch* (15 bis 20 g), behufs
Bestimmung ihres Gehaltes an *Fett*, von Watte aufsaugen, troc
bei 60 bis 80° und extrahirt mit Aether. Die Watte mufs z
entfettet worden sein.

P. G. Short's[3]) Methode zur Bestimmung des *Fettes* in
Milch ist folgende. 20 ccm der gut durchgemischten M
werden in einer Glasröhre mit 10 ccm einer Auflösung von 2
Soda und 300 g Potasche in 1800 ccm Wasser durchgeschüt
und im Wasserbade eine bis zwei Stunden lang erhitzt. Man l
sodann auf 65° abkühlen und fügt nach und nach 10 ccm e
Gemisches gleicher Volume von Schwefelsäure und Essigs
(spec. Gew. der letzteren 1,047) hinzu. Behufs besseren Vermisc
bläst man Luft durch die Masse. Nun wird von Neuem erhitzt,
darauf die Röhre nahezu mit heifsem Wasser anzufüllen. N
einstündigem weiteren Erhitzen im nicht mehr siedenden Was
bade läfst man die Röhre erkalten, um nun die Höhe der F
schicht zu messen. Den Procentgehalt der Milch an Fett fi
man dann nach der Gleichung: $100 \frac{a \times b \times c}{d \times e}$, in welcher *a*
Länge der Fettschicht in Millimetern, *b* den Rauminhalt

---

[1]) Chem. News 60, 214. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 413.
[3]) Biederm. Centr. 18, 416.

Höhe der Röhre, *c* (914) die Dichte (0,914) der unlöslichen
uren multiplicirt mit 1000, *d* das Gewicht der angewandten
Milch und *e* den Procentgehalt an unlöslichen Fettsäuren
tterfett bedeutet.

. Reitmaier[1]) fand die Methode von Short[2]) zur Be-
ung des *Fettes* in der *Milch* nicht hinreichend genau.

oxhlet[3]) berichtet über Versuche Soeldner's, nach wel-
die Adam'sche[4]) Methode zur Bestimmung des *Fettes* in
Milch genau dieselben Resultate liefert wie das gewöhnliche
tsanalytische oder das aräometrische Verfahren.

. D. Richmond[5]) fand, dafs man für die Bestimmung des
in der *Milch* die letztere sowohl auf Papier, als mit Gyps,
tein oder Kieselguhr eintrocknen kann. Dem Papier läfst
doch nur sehr schwer durch Aether alles in diesem Lösliche
hen. Diese Schwierigkeit macht das Calciumsalz einer Harz-
[6]). Um die Entfernung dieser Harzsäure zu erleichtern,
hlt Richmond, das Papier mit angesäuertem Aether oder
ol auszuziehen. Die Beziehung des Fettgehaltes (F) zu dem
mtrückstande (T) und zum specifischen Gewicht (D) drückt
rmel aus: $T = 1{,}17\ F + \frac{263\ (D - 1)}{D}$, woraus sich als
des Milchfettes 0,839 und als specifisches Gewicht des
Nichtfettes 1,613 berechnet. Zur Bestimmung des *Gesammt-
andes* der *Milch* dampft man am besten nicht mehr als
1,5 g derselben in weiten Gefäfsen ein.

. Kuehn[7]) hat die gewichtsanalytische Methode zur Be-
ung des *Fettes* in der *Milch* mit einigen aräometrischen
chen.

. Klein[8]) hat vergleichende Versuche mit verschiedenen
tsanalytischen Methoden zur Bestimmung des *Fettes* in der
ausgeführt.

Zeitschr. angew. Chem. 1889, 288. — [2]) Dieser JB., S. 2530. —
n. Centr. 1889a, 38 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1885, 1987. — [5]) Chem.
1889b, 385 (Ausz.). — [6]) Siehe auch Soxhlet's vorstehende Ab-
ug. — [7]) Chem. Centr. 1889b, 519 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem.
69 (Ausz.). — [8]) Chem. Centr. 1889a, 397 (Ausz.).

P. Vieth[1]) hat die Methoden zur Bestimmung des F
der *Milch* besprochen.

G. E. Patrick[2]) bewirkt die volumetrische Bestimmu
Fettes in der *Milch* dadurch, daſs Er alle anderen fes
standtheile der letzteren durch Erhitzen mit einem Säureg
in Lösung bringt und darauf das Volum der Fettschicht b
bestimmten Temperatur (60°) miſst. Das Säuregemisch
am besten aus 9 Vol. concentrirter Essigsäure, 4 Vol.
trirter Schwefelsäure und 4 Vol. concentrirter Salzsäure
tere wird dem erkalteten Gemische der beiden ersteren
hinzugefügt. Patrick versetzt gewöhnlich 10,8 ccm Mi
15 ccm jenes Säuregemisches. Dazu dient eine eing
Röhre.

J. Herz[3]) machte Mittheilungen über die Ermittel
Fettgehaltes der *Magermilch* aus dem specifischen Gewi
selben, wenn Fettgehalt und Dichte der *Vollmilch* bekan

J. Klein[4]) hat gefunden, daſs nach weiterem Tr
von *Milch* deren *Fettgehalt* um ein Weniges zu nied
funden wird.

M. Kühn[5]) macht *geronnene Milch* (100 ccm), beh
Bestimmung des *Fettes*, mit Kalilauge (4procentig) eben a
wobei sich das Caseïn wieder auflöst. 10 ccm der abgew
neutralisirten Milch läſst Er von einer Mischung aus 2
branntem Gyps, 4 g gefälltem kohlensaurem Calcium u
saurem schwefelsaurem Kalium aufsaugen. Letzteres dien
das Milchfett vor Verseifung durch das überschüssige
zu schützen. Das kohlensaure Calcium soll die übers
Schwefelsäure im Kaliumdisulfate, welche durch die K
nicht gesättigt wurde, abstumpfen. Nach dem Verd
Trocknen und Pulverisiren wird das Fett mit Aether ex
Dasselbe trocknet man eine bis zwei Stunden im Trockensc

Nach J. Sebelien[6]) sind die Abweichungen der R

---

1) Chem. Centr. 1889b, 203 (Ausz.). — 2) Chem. News 60
3) Biederm. Centr. 18, 114. — 4) Chem. Centr. 1889a, 397 (A
5) Daselbst 1889b, 303 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 468 (A
6) Chem. Centr. 1889b, 204 (Ausz.).

räometrischen Bestimmung des *Fettes* von der gewichts-
tischen bei gesäuerter *Buttermilch* gröfser als bei süfser.
. Mariani [1]) fand, dafs bei der Bestimmung der *Trocken-*
nz und des *Fettes* in *Milch* und *Butter* der von Gantter [2])
hlene, mit Petroleumäther ausgezogene Holzstoffbrei sehr
Dienste leistet.

. F. Nilson [3]) berichtete über die Analyse der *Butter*. Er
reibt nochmals ausführlich die bereits früher [4]) von Ihm
zte Methode zur Bestimmung der *flüchtigen Fettsäuren*, welche
nweden obligatorisch ist.

. v. Raumer [5]) zieht für die Analyse der *Butter* die Me-
von Reichert-Meifsl [6]) den anderen vor. Was die Fehler-
n bei derselben anbelangt, so bestätigt Er im Wesentlichen
ngaben Schweifsinger's [7]) betreffs der Zersetzbarkeit
lkoholischen Kalilösung. Auf die Oxydirbarkeit der letz-
ist die Stärke des Alkohols ohne Einflufs. Bei Gegenwart
'etten oxydirt sich die Flüssigkeit viel langsamer. Der
ol nimmt keinen Antheil bei der Bildung flüchtiger Säuren;
bergehende Säure ist vielmehr Kohlensäure. Ein Fehler
t bei der Methode hauptsächlich darin, dafs nach Verjagen
lkohols bei weiterer Einwirkung der Wärme (schon bei
eine Zersetzung der Fettsäuren durch das überschüssige
rfolgt. Daher ist es am besten, in einer Schale zu ver-
, da so der Alkohol am schnellsten verdampft und die Ein-
ng der Wärme auf die alkoholische Seife die kürzeste ist.
ie Abhandlung Wollny's [8]) eingehend, zeigt Derselbe, dafs
bsorption von Kohlensäure nur einen unbedeutenden Fehler
kt, besonders wenn man vor der Destillation die Seife mit
felsäure am Rückflufskühler kocht. Auch ist die Behaup-
von Wollny nicht richtig, dafs durch Esterbildung Ver-
sich ergeben können. Wendet man zu concentrirte Schwefel-
an, so ergiebt sich eine Zunahme der Ausbeute an flüch-

Staz. sperim. agrar. 17, 13. — [2]) JB. f. 1887, 2479. — [3]) Zeitschr.
hem. 1889, 175. — [4]) JB. f. 1888, 2420. — [5]) Chem. Centr. 1889a,
usz.). — [6]) JB. f. 1879, 1075 und 1133. — [7]) JB. f. 1887, 2478. —
lbst, S. 2477.

tigen Fettsäuren. Dafür, dafs Er nach Meifsl's Metho höhere Zahlen erhalten hat, liegt die Erklärung lediglich in d längeren Verseifungsdauer. Jener Befund spricht für das V kommen eines Körpers im Butterfett, welcher bei längerem E wärmen mit überschüssigem Alkali eine flüchtige Säure abspalt Bei der Wollny'schen (l. c.) Abänderung der Methode wird zufol des Luftabschlusses und durch rascheres Arbeiten eine Zersetzu der leicht spaltbaren Fettsäuren vermieden. Wenn man bei d Methode von Meifsl rasch arbeitet, ferner eine 14 procenti alkoholische Kalilösung und 2,5 procentige Schwefelsäure verwend sowie sich eines Blasebalges bedient, so ergeben sich ganz d selben Resultate wie nach Wollny. Weiter wurde gefund dafs weder die fixen noch die flüchtigen Fettsäuren die erwähn Steigerung der Ausbeute an flüchtigen Säuren durch Zersetzu bewirken, dafs hingegen die schwefelsaure Lösung einen nic flüchtigen, aber spaltbaren Körper zu enthalten scheint.

R. Sendtner[1]) hat eine Kritik veröffentlicht über die Mod ficationen[2]) der Reichert-Meifsl'schen[3]) Methode zur Unte suchung der *Butter*. Er schlägt folgendes Verfahren vor: 5 des filtrirten Butterfettes versetzt man in geschmolzenem Z stande mit 10 ccm alkoholischer Kalilauge (20 g Aetzkali 100 ccm Alkohol von 70° Tralles), erhitzt auf dem Wasserba wobei man den Kolben ab und zu bewegt, um die Verflüch gung des Alkohols zu befördern. Nach Verdampfung der Hau menge des letzteren bläst man in kurzen Zwischenräumen L ein. In 15 oder längstens in 25 Minuten ist die Verseifu beendet und aller Alkohol verjagt. Man giebt nun sofort 100 c Wasser hinzu und erwärmt noch einige Zeit, bis die Seife gröfste theils gelöst ist. Zu der etwa 50° warmen Flüssigkeit fügt m sofort 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) nebst einigen Bim steinstücken und destillirt 110 ccm ab. 100 ccm des filtrirt Destillates werden mit $^1/_{10}$-Normalalkalilauge titrirt. Die titri Flüssigkeit ist stets auf Sulfate zu prüfen, und bei Vorhandens

---

[1]) Chem. Centr. 1889 a, 238 (Ausz.). — [2]) Wollny, JB. f. 1887, 24 Goldmann, JB. f. 1888, 2595; Mansfeld, daselbst, S. 2596. — [3]) JB 1879, 1075 und 1133.

tzteren die entsprechende Menge Schwefelsäure in Abrech-
zu bringen.

Longi[1]) hat eingehende Untersuchungen über die Rei-
-Meifsl-Wollny'sche[2]) Methode zur Analyse der *Butter*
ellt. Statt der von Wollny verwendeten Barytlösung be-
Er $^1/_{10}$-Normalkalilauge zur Titrirung der destillirten Fett-
. Er erkennt die Existenz der von Letzterem angegebenen
quellen bei der Methode Reichert-Meifsl an, findet
lie Schätzungen Wollny's über die Bedeutung jener
quellen stark übertrieben, abgesehen von dem Fehler,
r aus der Aetherificirung der flüchtigen Fettsäuren bei
erseifung und bei der Destillation entspringt. Derselbe
Buttermuster, welche in Rom unter Seiner Aufsicht her-
t waren, nach Wollny untersucht. Dabei verbrauchte das
at aus 5 g Butterfett im Maximum 28,4 und im Minimum
cm $^1/_{10}$-Normallauge. Longi führt die Analyse in folgender
aus. 5 g Butterfett werden mit 10 ccm alkoholischer Kali-
(enthaltend 170 g KOH alcoh. dep. in einem Liter 90 pro-
n Alkohols) eine viertel Stunde unter Rückflufs gekocht.
verjagt man den Alkohol durch Erhitzen im Wasser-
fügt 100 ccm ausgekochtes Wasser hinzu, löst die Seife
Luftabschlufs auf, setzt 40 ccm verdünnter Schwefelsäure
concentrirter Säure in einem Liter Wasser) hinzu, bringt
einstücke in den Kolben und destillirt 110 ccm ab, welche
ion 30 bis 35 Minuten dauert. Von den verbrauchten
entimetern $^1/_{10}$-Normallauge wird eine durch einen blinden
h zu bestimmende Correctur abgezogen. Derselbe räth,
edrigsten zulässigen Buttertiter (Verbrauch an Cubikcenti-
$^1/_{10}$-Normallauge für das Destillat aus 5 g Butterfett) zu
zusetzen.

Vigna[3]) hat Beiträge zum Studium der Methoden für die
e der *Butter* geliefert. Die Bestimmung der Dichte bei
rgab für *Naturbutter* 0,8638 bis 0,8671, für *Kunstbutter*

---

hem. Centr. 1889a, 551 (Ausz.); Staz. sperim. agrar. ital. 16, 214
— [2]) JB. f. 1879, 1075 u. 1133; f. 1887, 2477. — [3]) Staz. sperim.
al. 16, 397.

niedrigere Werthe, und zwar für reines *Margarin* weni
0,8580, für *Margarinbutter* höchstens 0,8595 und für *ge*
Butter 0,8595 bis 0,8634. Naturbutter von einer Mischbut
weniger als 40 Proc. Margarin nach dieser Methode zu unt
den, ist unmöglich. Bei dem Verfahren von Reichert-M
resp. Wollny[2]) gaben von 23 Mustern Naturbutter dre
corrigirten Titer (Verbrauch an Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Norm
für das Destillat aus 5 g Butterfett) von über 30 ccm, zwe
solchen zwischen 28 und 30, zehn den Titer 26 bis 28, f
Titer 24 bis 26, zwei einen solchen von 22 bis 24 und ein
einen geringeren Titer als 22. Da der geringste Titer 20,
so hatte Longi[3]) Recht, als Er den Minimalwerth
herabzusetzen vorschlug.

Besana[4]) erachtet die von Wollny[5]) modificirte Rei
Meifsl'sche[1]) Methode zur Bestimmung der *flüchtigen Fe*
in der *Butter* für das beste Verfahren, um *Natur-* von
resp. *Mischbutter* zu unterscheiden. Die in Italien ausg
Untersuchungen zeigen, dafs 5 g reine Butter für die flü
Fettsäuren mindestens 20 ccm $^1/_{10}$-Normalalkalilösung er
Der neunte Congrefs[3]) der Directoren der landwirthscha
Versuchsstationen Italiens machte eine specielle Ausnah
ranzig gewordene und darauf gewaschene Butter, für wel
Verbrauch an $^1/_{10}$-Normalalkali nach Spallanzani[6]) a
und 14,3 ccm sinken kann.

P. Spallanzani[6]) bestätigte[7]), dafs der Gehalt de
an *flüchtigen Fettsäuren* zwischen ziemlich weiten Grenzen
ken kann. Er suchte die Ursachen dieser Erscheinung
stellen, indem Er mit Hülfe der Methode Reichert-
Wollny[8]) zahlreiche Butterproben untersuchte, welch
Seiner Aufsicht hergestellt worden waren. Für die Butt
der Provinz Reggio d'Emilia (Italien) und der angre
Provinzen ergab sich auf 5 g Butterfett ein Verbrauch (T

---

[1]) JB. f. 1879, 1075 und 1133. — [2]) JB. f. 1887, 2477. — [3]) D
S. 2535. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 519 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1887,
[6]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 277. — [7]) Siehe Besana, JB. f. 18
Longi, diesen JB., S. 2535. — [8]) JB. f. 1879, 1075 und 1133; f. 1

ormallauge von 20,63 bis 30,60 für die flüchtigen Fettsäuren. ranzige Butterproben zeigten nach dem Waschen den Titer resp. 16,20. Was die Beeinflussung des Titers durch besondere ände anlangt, so sei auf die Originalabhandlung verwiesen.

G. Sartori[1]) hat bei 52 Butterproben die Mansfeld'sche[2]) ication der Reichert'schen[3]) Methode zur Bestimmung der *igen Fettsäuren* der *Butter* mit der Wollny'schen[4]) Abung desselben Verfahrens verglichen. 5 g angewendetes rfett gaben dabei Differenzen von nur 0,01 bis 0,23 ccm für Verbrauch (Titer der Butter) an $^{1}/_{10}$-Normallauge von Seiten üchtigen Fettsäuren. Da die Methode von Mansfeld mehr beansprucht als diejenige von Wollny, so ist letztere vornen. Die 52 Buttermuster waren im September, October November 1888 in der „R. Stazione di Caseificio" in Lodi stellt worden, und zwar unter Anwendung verschiedener Entungsmethoden. Drei derselben gaben einen Titer von 29 1, 29 von 26 bis 29, 15 von 25 bis 26, vier von 24 bis nd nur eine einen solchen von 23 bis 24.

Nach B. Röse[5]) soll man für die Untersuchung der *Butter* g filtrirtes Butterfett im geschmolzenen Zustande in einem cm Mefskolben mit 50 ccm einer doppelt normalen alkohoen Kalilauge unter stetem Umschwenken versetzen und nun Kolben verschliefsen. Nach einer bis zwei Minuten erstarrt Masse. Man setzt nach Verlauf von fünf Minuten die zur tzung der gebildeten Seife erforderliche Menge Schwefel- hinzu, verdünnt nach erfolgter Einwirkung und dem Ern mit Wasser nebst 5 ccm Alkohol bis zum Volum von ccm, schüttelt um und filtrirt durch ein doppeltes, trockenes nfilter. 250 ccm des völlig klaren Filtrates werden mit Normallauge titrirt. Von dem verbrauchten Volume der eren (entsprechend 6,25 g Butterfett) wird das bei einem en Versuche erforderlich gewesene Volum abgezogen. Zur tellung der Kalilösung mufs absoluter Alkohol verwendet

Chem. Centr. 1889a, 396 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2596. — [3]) JB. f. 1075. — [4]) JB. f. 1887, 2477. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 30; B. f. 1888, 2596.

werden, da schon die Gegenwart von 5 Proc. Wasser im
die Verseifung stark verzögert Auch alle anderen *Fette*
sich im geschmolzenen Zustande in fünf Minuten versei
dafs bei Zusatz von Wasser vollständige Auflösung erfolg

R. Wollny[1]) hat das von Röse[2]) angegebene Ve
zur Bestimmung der in verdünntem Alkohol löslichen Fet
der *Butter* modificirt. Man versetzt 6,25 g Butterfett in
Erlenmeyer'schen Kolben mit 25 ccm einer nach Röse
schrift bereiteten alkoholischen Kalilauge, welche mit ab
Alkohol so weit verdünnt worden ist, dafs die 25 ccm 73 bis
$^1/_2$ Normalschwefelsäure zur Sättigung bedürfen. Darau
20 Minuten nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit ra
gekühlt, 150 ccm ausgekochtes Wasser und 75 ccm $^1/_2$
schwefelsäure hinzugefügt. Nach Verschliefsen des Kolbens
telt man kräftig eine Minute lang, filtrirt und titrirt
mit Barytlösung. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen
sentiren die in verdünntem Weingeiste löslichen Fettsäur
etwa 5 g Butterfett. Jener Kolben hat etwa 300 ccm Inh
trägt ein Rohr von 10 mm Weite und 50 mm Länge. D
desselben mufs während der Verseifung kalt bleiben, dam
Alkohol verloren geht. Unmittelbar vor und nach dem V
stellt man eine blinde Probe (ohne Fett) an, um das Mit
dem Resultate der Versuche mit Butterfett abzuziehen.

B. W. Johnstone[3]) verfährt in folgender Weise zur
mung der *löslichen* und *unlöslichen Fettsäuren* in der *But*
verseift mit einem gemessenen Volum alkoholischer Kalilauge
den Ueberschufs an Kali mit Schwefelsäure zurück, verja
Alkohol, setzt überschüssige Säure hinzu, erwärmt bis zum S
zen der unlöslichen Fettsäuren, filtrirt, wäscht aus, trockn
Filter an der Luft, zieht es mit Aether aus, verdampft diese
und wägt die hinterbleibenden unlöslichen Fettsäuren.
werden diese in überschüssiger, wässeriger, titrirter Kalilös
löst und der Kaliüberschufs zurücktitrirt. Wenn man den

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 397 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2596; vg
JB., S. 2537. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 205 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 188

der unlöslichen Fettsäuren von obiger Verseifungszahl ab-
o ergiebt sich der Kaliverbrauch der löslichen Fettsäuren.
e erinnert daran, dafs Glycerin mit Kalilauge essigsaures
, ameisensaures Kalium und Wasserstoff giebt. Ferner weist
die Reaction hin: $C_3H_8O_3 + KOH = C_3H_5KO_2 + 2H_2O$,
elcher aus Glycerin durch Einwirkung von Aetzkali Pro-
ire entstehen kann. Er hält es für möglich, dafs diese
n bei „nascirendem" Glycerin und einem Ueberschusse
tzkali in der Butteranalyse Irrthümer hervorrufen könne.
D. Richmond[1]) machte Bemerkungen zu der Abhand-
n Johnstone[2]) über die Bestimmung der *löslichen* und
chen Fettsäuren in der *Butter*. Die Annahme des Letzteren,
ascirendes" *Glycerin* beim Kochen mit Kalilauge *flüchtige*
ren liefern könne, sei unzulässig, da Glycerin sich nur
tem Aetzkali, und zwar erst bei 250° zersetze. Ueberdies
Olivenöl selbst bei stundenlangem Erhitzen mit Kalilösung
n Wasserbade keine merklichen Mengen flüchtiger Säuren.
r Titrirung der unlöslichen Fettsäuren mit wässeriger
ge, wie sie Johnstone ausführt, können keine genauen
erhalten werden, da die entstehende Seife sich in Gegen-
n Wasser mehr oder minder zersetzt, je nach der Tem-
, Concentration, Gegenwart fremder Stoffe u. s. w. Die
e von Johnstone giebt mithin unrichtige Resultate.
Salvatori[3]) hat eingehend über Methoden zur Analyse
utter berichtet. Da die Abhandlung nicht einen kurzen
gestattet, so sei hiermit auf dieselbe verwiesen.
Jean[4]) empfiehlt das *Oleorefractometer* von Amagat und
) zur Aufsuchung des *Oleomargarins* in der *Butter*. Man
zu dem Zwecke den Nullpunkt der Scala des Apparates
em als Typus dienenden Oele fest. Es wird bei der Tem-
von 45° gearbeitet. Wenn man das Fett der *Kuhbutter*
cht, so beobachtet man eine Ablenkung um 35 Theil-

hem. Centr. 1889b, 518 (Ausz.). — [2]) Dieser JB., S. 2538. —
sperim. agrar. ital. 16, 410. — [4]) Monit. scientif. [4] 3, 1386. —
r JB., S. 2498.

striche der empirischen Scala des Apparates nach link
rend das aus *Rinds-* oder *Kalbsnierenfett* bereitete Oleon
unter gleichen Verhältnissen eine Ablenkung um nur 1
striche nach links bewirkt. Gemische von Butter mit
25 und 20 Proc. Margarin bewirken Ablenkungen um
30 und 32 Theilstriche der Scala nach links. Ein Zus
10 Proc. Margarin läfst sich in der Butter noch sehr le
kennen. Alle *pflanzlichen Oele* bewirken starke Able
nach der rechten Seite der Scala. Die Oleomargarine
Pflanzenöle enthalten, wie z. B. *Baumwollsamenöl*, werde
noch leichter in ihren Gemischen mit Butter erkannt.
der Untersuchung der Butter mit dem Oleorefractomet
jene bei niedriger Temperatur geschmolzen, durch Mous
trirt, in Aether von 62° gelöst, diese Lösung mit lau
Wasser ausgeschüttelt, filtrirt, verdampft und der Rückst
110° langsam getrocknet.

B. F. Davenport[1]) bemerkte, dafs dem *Oleomarga*
volle Aroma der wirklichen *Butter* fehle, sowie dafs dasse
mals den starken Geruch ranziger Butter erreiche. D
Schmelzen bleibende Niederschlag beträgt beim Oleon
kaum ein Viertel des aus Butter resultirenden. Bei der
zur Butteranalyse von Reichert[2]) erfordert die Verseif
Oleomargarin mehr Zeit als diejenige von Butter.
Butter erhaltene Seife ist in Wasser rascher löslich als
Oleomargarin entstehende. Bei der Destillation bildet sic
Oleomargarin vorliegt, ein Ring fester Ansätze im Kü
niemals aber bei der Untersuchung reiner Butter.

Th. P. Rosenblatt[3]) empfiehlt zur Analyse der *Bu*
Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes des
durch die Gegenwart des Butterfettes. Das *Kuhbutterfet*
drigt jenen Erstarrungspunkt viel mehr als die übrige
mit Ausnahme der *Cacaobutter*, welche eine noch stärk
pression bedingt als die Kuhbutter. Ein Zusatz von Cac

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 352 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1879,
[3]) Chem. Centr. 1889a, 552 (Ausz.).

t Hülfe von Essigsäure leicht zu erkennen, in welcher die
re leicht, Kuhbutter und andere Fette aber sehr schwer
sind.

. Sartori [1]) hat über eine Methode von Dubernard [2]) zur
ng der *Butter* berichtet. Dieses Verfahren besteht in Fol-
m. Man bringt in ein ziemlich weites Reagensrohr 3 g der
tersuchenden Butter, schmilzt diese im Wasserbade, gießt
Ammoniakwasser vom spec. Gewicht 0,96 hinzu, schüttelt
um und erhitzt neuerdings im Wasserbade. Dabei ent-
das Ammoniak unter Erzeugung eines mehr oder weniger
digen Schaumes, welcher in dem Rohre bis zu verschie-
Höhe steigt, je nach der vorhandenen Menge Margarin in
utter. Bei der Untersuchung reiner Butter bilden sich
Blasen, die schnell zerplatzen. Sartori fand diese An-
für reines Margarin und für reine Butter richtig. In
ungen von Butter und *Margarin* lassen sich noch 25 bis
oc. des letzteren durch jene Methode entdecken. Indessen
lten sich einige Butterarten mit niedrigem Gehalte an
gen Säuren bei jener Probe ebenso wie Margarin oder
margarinhaltige Butter. Die Methode ist somit nicht zu-
sig.

. Mayer [3]) sprach über die Schlämmmethode zur Unter-
ung der natürlichen von der künstlichen *Butter*.

. Williams [4]) fand bei der Analyse vieler Muster reiner
aus verschiedenen Ländern, dafs die Jodabsorption 32,35
,36 Proc. betrug. Eine ebenfalls unverfälschte Butter gab
e Zahl 23,60. Nur ein einziges Muster erreichte den Werth
Da *Margarinbutter* guter Beschaffenheit die Jodzahl 62,29
,82 und eine schlechtere die Zahl 71,51 bis 75,22 giebt, so
man aus der Jodzahl ein Urtheil über die Reinheit von
mustern ableiten. Die Jodzahl von Sommerbutter weicht
eit von derjenigen der Winterbutter derselben Gegend ab.

Staz. sperim. agrar. 16, 137. — [2]) Journal d'agriculture pratique
icht in den JB. übergegangen. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 709 (Ausz.);
r. angew. Chem. 1889, 380 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1889b, 205 (Ausz.).

Nach L. Grofsier[1]) giebt das spec. Gewicht des *Butterfettes* einen, allerdings nicht ganz zuverlässigen Anhalt zur Erkennung von Verfälschungen der *Butter* an. Allgemein findet man für reines Butterfett bei 100° die Dichte 0,865 bis 0,86 für *Kunstbutter* und andere *Fette* 0,859 bis 0,865, wenn man d Mohr'sche Waage oder ein Aräometer verwendet, welche fü die Temperatur von 15° gelten. Die Angaben dieser beide Instrumente stimmen mit denjenigen des Pyknometers, welch nach der Correction für die Ausdehnung des Glases die alle richtigen sind, nicht überein.

Polak[2]) hat Gemische *(Kunstbutter)* von reiner *Butt* (70 Thln.) mit *Margarin* (30 Thln.) von drei verschiedene holländischen Untersuchungsanstalten prüfen lassen, wobei d Gemisch das eine Mal als reine Naturbutter, ein anderes M als mit erheblichen Mengen *fremder Fette* vermengt und d dritte Mal als eine mit einigen Procenten Kunstbutter verfälsch Butter erkannt wurde.

H. Andres[3]) macht darauf aufmerksam, dafs neuerdings i Handel gewöhnliche *Thrane* vorkommen, welche als *Fischleberthra* verkauft werden. Um eine Unterscheidung zu ermöglichen, bestimm Derselbe in den vermeintlichen Leberthranen (3 g) das Jod durc Verkohlen mit Soda (2 g), Auslaugen der Kohle mit Wasser, Ve setzen des Filtrates mit rauchender Salpetersäure (fünf bis sech Tropfen), Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Titriren m $^1/_{10}$-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium. Blond Leberthrane enthielten im Mittel 0,020, gelbe 0,031 Proc. *Jo* Was die freien Säuren anlangt, so kann nur aus deren quant tativer Bestimmung ein Kriterium für die Güte des Leberthra abgeleitet werden. Zu dem Ende löst man den Thran in Aethe fügt Alkohol hinzu und titrirt mit $^1/_{10}$ normaler alkoholische Kalilösung. Medicinischer Leberthran darf nicht mehr freie Säu enthalten, als 4 mg Kaliumhydrat für 1 g Leberthran entsprich

V. Bishop[4]) bestimmt zum Nachweise von *Erdnufsöl* i

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 520 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 188 469. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 145. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 9 (Ausz.).

Leberthran die Dichte bei 15°, die Temperaturerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure und das Absorptionsvermögen der freien Fettsäuren für Brom nach Halphen's[1]) Methode. Er fand für weifsen Leberthran das spec. Gewicht 0,9265 und 0,9257, für dunklen 0,9264, für Erdnufsöl 0,9170. Die Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure, wobei 20 g der letzteren, 10 g Oel und 10 g Mineralöl zur Anwendung kamen, betrug für weifsen Leberthran 106 und 102°, für dunklen 102,5° und für Erdnufsöl 66°. Die absorbirte Brommenge ergab für je 1 g der Fettsäuren bei weifsem und braunem Leberthran 0,732 g, bei Erdnufsöl 0,534 g. Bei der Probe mit Schwefelsäure wurde das Mineralöl zugesetzt, um die sehr heftige Reaction abzuschwächen.

M. Conroy[2]) hat im *Biberöl* eine Verfälschung mit 20 bis 30 Proc. *Cocusnufsöl* angetroffen. Nach der „Pharmacopoea Britannica" soll ersteres sich sowohl in 1 Vol. absolutem Alkohol als in 2 Vol. rectificirtem Spiritus vollständig auflösen. Diese Prüfung ist zwecklos, wenn es sich um die Auffindung von fremden Oelen im Biberöl handelt, da auch in Alkohol oder in Spiritus an sich unlösliche *Oele* bei Gegenwart von Biberöl darin löslich werden. Letzteres löst sich in beiden Flüssigkeiten, auch wenn es 10 bis 20 Proc. Cocusnufsöl enthält, ebenso leicht wie das reine Biberöl. Andererseits löst sich dieses nicht in 2 Vol. rectificirtem Spiritus (spec. Gewicht 0,838) bei 15,5°. Dagegen erfolgt die völlige Auflösung bei 21 bis 27°. In 2 Vol. Spiritus vom spec. Gewicht 0,830 löst sich Biberöl vollständig bei 15,5°. Aber auch bei Anwendung von Spiritus dieser Stärke lassen sich Verfälschungen von Biberöl mit anderen Oelen nur dann entdecken, wenn dieselben gewisse Grenzen überschreiten. Biberöl löst sich auch in Eisessig, während alle anderen *fetten Oele*, aufser dem *Crotonöl*, darin unlöslich sind. Aber letztere werden in Gegenwart gewisser Mengen von Biberöl in Eisessig ebenfalls löslich. Die besten Unterscheidungsmittel für Biberöl liegen in seinem hohen spec. Gewicht und in seiner verhältnifsmäfsig geringen Löslichkeit in Petroleumäther (spec. Gewicht 0,7033 bei

---

[1]) Dieser JB., S. 2504. — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 385.

15,5⁰), während es dagegen eine gewisse Menge des letztere löst, und zwar bei 15,5° etwa 0,85 Vol., sowie 1 Vol. b Dagegen war Biberöl mit Beimischungen von je 5 Proc. *Bau samenöl*, *Cocusnufsöl* u. s. w. vollständig mit 1 Vol. Petr äther bei 15,5° mischbar. Diese Thatsache kann auch z stimmung des Gehaltes an fremden Oelen im Biberöle wenn man 2 Vol. Petroleumäther anwendet, bei 15,5° durchschüttelt und das nicht gelöste Volum des letzteren Je gröfser die Menge des fremden Oeles ist, um so gröfse das Volum der Petroleumätherschicht sein. Wenn di mischung von Cocusnufsöl oder anderen Oelen viel me 20 Proc. beträgt, so löst sich auch das Biberöl im Petr äther auf. Die *Dichte des Biberöles* beträgt 0,9625 bis 0,9 15,5°. Wenn letzteres 10 Proc. oder mehr Cocusnufsöl e so scheidet sich dieses bei 15,5° ab. Es mufs daher alsda spec. Gewicht bei etwas höherer Temperatur bestimmt w Biberöl zeigte bei 38° das spec. Gewicht 0,949 und Cocu die Dichte 0,912; man kann daher aus derjenigen ein misches der beiden Oele dessen Gehalte an letzteren bere Die Gegenwart von Cocusnufsöl im Biberöl läfst sich dur hitzen des Musters in einem Porzellanschälchen entdeck ersteres dabei einen charakteristischen Geruch entwicke dieser Weise läfst sich noch 1 Proc. desselben auffinden u Gehalt von 5 Proc. in sehr deutlicher Weise. — Dersel auch Muster von Biberöl angetroffen, welche mit *Baumwolls* verfälscht waren. Zur Auffindung des letzteren diente fol Verfahren. Das zu untersuchende Oel wurde mit $^1/_{10}$ Vol. lösung fünf Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitz Silberlösung erhielt Er durch Auflösen von 5 Thln. nitrat und 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1 100 Thln. Alkohol von der Dichte 0,838. Biberöl wurde b Probe hellgelb, während bei Gegenwart von Baumwolls eine tiefrothe Färbung auftrat.

J. Pattinson[1]) behandelte die Prüfung von *Schweines*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 30.

umwollsamenöl und *Rindertalg.* Er löst 40 Tropfen des lzenen Schmalzes in 10 ccm Aether, setzt 2 ccm einer schen Silbernitratlösung hinzu und läfst fünf bis sechs bei Abschlufs des Lichtes stehen. Wenn Baumwoll- zugegen ist, so nimmt die Flüssigkeit eine kastanien- Färbung an. Wenn man diese Färbung mit derjenigen ht, welche durch Gemische mit bekannten Mengen von llsamenöl hervorgebracht werden, so läfst sich auch ein auf den Grad der Verunreinigung ziehen. Zum Nach- ines Zusatzes von Rindertalg empfiehlt sich am meisten roskopische Untersuchung der Krystalle, welche bei lang- Verdunsten einer ätherischen Lösung des Fettes erhalten Rindertalg liefert gekrümmte Büschel, Schweineschmalz e Plättchen. Ein weiteres Mittel zur Erkennung der hungen des Schmalzes giebt die Bestimmung der Jod- on ab. Reines *Schweineschmalz* hat nach Demselben die 57 bis 63, *Baumwollsamenöl* die Zahl 105 bis 116, *Rinder-* bis 28 und *Rindsfett* 41. Die Dichte des Baumwollsamen- höher als diejenige von Schweineschmalz oder Rindstalg. ben sich für 99° resp. die spec. Gewichte 0,868, 0,860 57. Mit Baumwollsamenöl verfälschtes Schmalz hat daher eres spec. Gewicht als reines Schmalz.

S. Gladding[1]) legt bei der Untersuchung des *Schweine- Schmalz)* auf Verfälschungen grofses Gewicht auf die Be- ng des Erstarrungspunktes der Fettsäuren. Aufserdem die letzteren zur Entdeckung etwa dem Fette zugesetzten *ollsamenöls* nach dem Verfahren von Milliau[2]) behandelt. nn auch die Jodzahl der Fettsäuren feststellen, welche Multiplication mit 95,5 die Jodzahl des Fettes selbst er- Für den Nachweis von *Rindsfett* ist die mikroskopische chung erforderlich.

ch H. W. Wiley[3]) giebt die Methode zur quantitativen nung der Verfälschungen im *Schweineschmalze*, welche auf

---

hem. Centr. 1889a, 398 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2590. — [3]) Bull. oc. Washingt. 1889, 27; Chem. Centr. 1889a, 709 (Ausz.).

der Wägung des in Alkohol und Aether unlöslichen Antheiles beruht, keine zuverlässigen Resultate, diejenige der Dichtebestimmung aber annähernde Werthe. Sofern nicht auch Stearin zugesetzt wurde, läfst sich eine Verfälschung mit *Baumwollsamenöl* durch die Jodabsorptionsmethode leicht erkennen.

H. Taffe[1]) hat eine rasch ausführbare Methode zur Untersuchung von *Talg* und anderen *festen Fetten* thierischen Ursprunges auf zugesetzte *Stearinsäure* angegeben. Es wird einfach der Gehalt der Proben an freien Säuren acidimetrisch festgestellt. Talg enthält nur wenig freie Säure. Die Menge der letzteren, auf Stearinsäure berechnet, betrug für mehrere Proben Talg nur 3,6 Proc. Dagegen ergaben sich für gute *Stearinkerzen* und für sogenanntes *Stearin (Stearinsäure)* des Handels nahezu 100 Proc. *Stearinsäure.*

Die Abhandlung von L. Lenz[2]) über das *Pferdefett* wird im Jahresberichte für 1890 im Kapitel „Thierchemie" berücksichtigt werden.

H. Röttger[3]) fand für ein mit Schwefelsäure *gebleichtes Wachs* die Dichte 0,966, die Säurezahl 20,2, die Aetherzahl 76,7, die Verseifungszahl 96,9 und die Verhältnifszahl 1 : 3,79.

H. Hager[4]) berichtete über ein Verfahren, um *Ceresin*, *Ozokerit* und *Paraffin* im *Bienenwachs* nachzuweisen. Wichtig ist die Bestimmung der Dichte des letzteren. Zu diesem Zwecke wird das bei höchstens 30° getrocknete Wachs geschmolzen und dann der Schwimmprobe in verdünntem Spiritus unterworfen, wobei man so lange Spiritus oder Wasser zusetzt, bis der Wachstropfen gerade in der Flüssigkeit schwimmt, worauf man das spec. Gewicht der letzteren bestimmt. Die Dichte des Wachses schwankte zwischen 0,956 und 0,964. Ein geringeres spec. Gewicht deutet auf Verfälschung hin. Zum Nachweise von Ceresin, Ozokerit und Paraffin schmilzt man 1 bis 2 g des trockenen Wachses in einer kleinen Porzellanschale und erhitzt vorsichtig weiter, bis sich Dämpfe zu entwickeln beginnen. Man fängt letztere in

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 209. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 441. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1376. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 815 (Ausz).

einem darüber gehaltenen $^1/_2$- bis $^2/_3$-Literglase mit weiter Oeffnung auf, schliefst dieses und stellt es beiseite. Diese Operation wird wiederholt, nöthigenfalls mit neuen Mengen Wachs. Die zuerst entwickelten Dampfmassen bestehen nur aus Paraffin; die zuletzt auftretenden können schon pyrogene Producte des Wachses enthalten. Wenn der Dampf völlig verdichtet ist, löst man den Absatz in circa 3 ccm Chloroform, verdampft etwa 1 bis 1,15 ccm dieser Lösung und verseift mit etwas Aetznatronlauge. Etwa vorhandenes Paraffin schwimmt nach dem Erkalten auf der klaren Flüssigkeit. Einige Tropfen der Chloroformlösung läfst man verdunsten und untersucht den Rückstand mikroskopisch. Paraffin wird an dem Vorhandensein vereinzelter Körnchen im Gesichtsfelde erkannt. — Der Dampf aus reinem Bienenwachs ist weniger weifs. Seine Verdichtungsproducte geben mit Chloroform eine stark gefärbte Lösung. Beim Verseifen entsteht eine gefärbte und trübe Flüssigkeit. Der Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung stellt eine etwas matte Schicht vor ohne krystallinische Structur.

J. König und W. Kisch[1]) besprachen die Untersuchung der *Peptone* des Handels.

Gréhant und Quinquaud[2]) schliefsen aus Ihren Untersuchungen über den Gehalt an *Harnstoff* im *Blute* und in den *Muskeln*, dafs der Harnstoff sich in den letzteren zu bilden scheine.

E. Salkowski[3]) arbeitete über die Bestimmung der *Harnsäure* im *Urin*. Die Abhandlung gestattet nicht wohl einen Auszug.

R. Pott[4]) berichtete über Methoden zur Bestimmung der *Harnsäure* im *Urin*.

W. Camerer[5]) hat vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der *Harnsäure* im menschlichen *Harn* angestellt, auf welche hiermit verwiesen sei. Er selbst räth, in folgender

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 191. — [2]) Compt. rend. 108, 1092. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 31. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 382 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 817 (Ausz.).

Weise zu verfahren. Der möglichst frische Urin wird
spec. Gewicht von 1,010 bis 1,011 verdünnt, oder auf 1
1,008, sofern er sehr reich an Harnsäure sein sollte, r
1,013 bei geringem Gehalte an letzterer. Will man
mischten Harn von 24 Stunden untersuchen, so bringe
das Aufbewahrungsgefäfs ein abgemessenes Volum alkali
Wassers, um damit Abscheidungen von Harnsäure oder
Uraten zu vermeiden. Zu 300 ccm des passend verdünnte
wird Magnesia hinzugefügt und sofort filtrirt. Vom
dienen 175 ccm zur Ausfällung mit überschüssigem Silb
Der völlig ausgewaschene Niederschlag wird, nach dem A
auf Filtrirpapier, behufs der Stickstoffbestimmung ins V
nungsrohr gebracht.

O. Rosenbach[1]) hat eine Reaction angegeben, u
die Analyse des *Harns* schwere Darmaffectionen ausfi
machen. Dieselbe beruht auf dem Auftreten eigenthi
Farbstoffe beim Versetzen des kochenden Urins mit S
säure. — F. Salkowski[2]) bemerkte hierzu, dafs diese
jedem *concentrirten Harne* zukommt, aber allerdings bei
Darmkrankheiten stärker hervortritt.

Oliver[3]) bedient sich zum Nachweis von *Galle* i
einer filtrirten Lösung von 2 g Pepton, 0,25 g Salicylsä
30 Tropfen Essigsäure in 240 ccm Wasser. Zu 4 ccm
Lösung fügt man 20 Tropfen des zu prüfenden Urins.
der letztere Galle, so entsteht eine Opalescenz, deren Stä
Gehalte an jener entspricht.

Grimbert[4]) erhitzt *Harn* behufs des Nachweises v
bilin mit 1 Vol. reiner rauchender Salzsäure bis zum begi
Sieden und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus. L
färbt sich braunroth mit lebhafter grüner Fluorescenz u
im Spectroskope den Absorptionsstreifen des Urobilins z
den Linien b und F der Fraunhofer'schen Scala. Der
rothe Verdampfungsrückstand des Aetherauszuges löst

---

[1]) Chem. Centr. 1889 a, 694 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 695 (A
[3]) Daselbst 1889 b, 380 (Ausz.). — [4]) Daselbst 1889 a, 36 (Ausz.).

Fluorescenz in Chloroform, ohne solche ferner in Alkohol, Glycerin und Aceton, während er von Wasser nur schwer aufgenommen wird. Wenn die ätherische Lösung mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt wird, so entfärbt sich der Aether und das Ammoniak nimmt eine rothe Färbung an. Wird nun diese ammoniakalische Lösung angesäuert und mit Aether geschüttelt, so resultirt eine gelbe, schwach fluorescirende Lösung, die deutlich den Absorptionsstreifen des Urobilins zeigt und einen orangefarbenen Rückstand hinterläfst.

O. Schweifsinger[1]) sprach von der Analyse des *Harns*. Die Angaben über Nachweis und Bestimmung von *Eiweifs* und *Zucker* enthalten nichts wesentlich Neues. Als sicherste Proben auf Eiweifs werden die Kochprobe mit etwas Essigsäure, die Schichtprobe mit Salpetersäure, sowie die Reaction mit Essigsäure und Ferrocyankalium hervorgehoben. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich am besten die gewichtsanalytische Methode. *Mucin* giebt mit Essigsäure in der Kälte eine Trübung, welche bei Zusatz von Salpetersäure verschwindet, *Propepton* mit Salpetersäure einen in der Hitze löslichen Niederschlag. Die Biuretreaction auf *Pepton* ist sicher bei Vorliegen grofser Mengen des letzteren, unsicher bei Spuren. Die Fehling'sche Zuckerprobe ist sicher bei Harnen mit viel Zucker, welche wenig Harnsäure und Kreatin enthalten, unsicher bei zuckerarmen Urinen. Noch schwieriger ist die quantitative Bestimmung mit Fehling'scher Lösung. Die Prüfung durch Polarisation ist wenig genau gegenüber der Titrirung und der Bestimmung durch Gährung; sie giebt um 0,2 bis 2 Proc. niedrigere Werthe als diese. In strittigen Fällen ist die Gährungsprobe allein entscheidend. Der Nachweis und die Bestimmung von *Jod* bietet keine Schwierigkeiten dar. Bei Gegenwart von *Phenol*, *Salicylsäure*, *Resorcin*, *Kairin*, *Antipyrin* resp. *Thallin* erzeugt ein Tropfen Eisenchloridlösung eine blaue, violettblaue, blaue, schmutzig dunkelbraune, rothbraune resp. grüne, ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine schwach gelbe, farblose, gelbbraune, braunrothe, farblose resp. grüne Flüssigkeit,

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 515 (Ausz.).

wenn man den Harn mit Aether ausschüttelt und den Rü
des ätherischen Auszuges prüft. Die *Harnsäure* wird
Wägen des nach dem Ansäuern mit Salzsäure und 36 st
Stehenlassen erzeugten Niederschlages bestimmt.

H. Hager[1]) verdampft zum Nachweise von *Zucker* i
einen Tropfen des letzteren vorsichtig auf Filtrirpapier.
haltiger Urin hinterläfst einen gelbbraunen oder braunen
welcher unter der Lupe einen dunklen Rand und dunkle
aufweist.

B. Studer[2]) bedient sich des *Phenylhydrazins* zun
weise von *Zucker* im *Harn*. Man erwärmt 2 g Phenylh
mit 1,5 g essigsaurem Natrium und 20 ccm Wasser, fügt
des Objects hinzu, erhitzt 15 bis 20 Minuten lang im sie
Wasser, kühlt rasch ab und filtrirt. War Zucker zuge
zeigt der Niederschlag unter dem Mikroskope sehr ch
ristische Büschel von Krystallen. Die Anwendung vo
saurem Wismuth in alkalischer Lösung ist nicht zu em
da nicht selten Harne bei langem Kochen mit diesem
eine schwärzliche Färbung liefern, ohne dafs Phenylhydr
Gegenwart von Zucker anzeigte.

O. Curtmann[3]) erachtet zum Nachweise von *Zu*
Harn die Methoden mit Kupfer- und Wismuthsalzen
besten. Bei der sogenannten Caramelprobe mit Aetzkal
man am besten gröfsere Mengen von Phosphaten vor
hitzen ab. Auch in der Kälte giebt die Flüssigkeit bei
wart von Zucker schon eine Reaction, indem sie an de
fläche allmählich bräunlich wird. Bei der Prüfung mit Fe
scher Lösung mufs ein Ueberschufs an letzterer und ei
langes Erhitzen vermieden werden.

Werner[4]) hat zum Nachweise von *Zucker* im *Har*
gute Resultate mit der folgenden Probe erhalten. Der Ur
mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Vol. Wolframsäurelösung (75 g 30 procentige

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 870 (Ausz.); Chem. Centr. 1889a, 23
— [2]) Chem. Centr. 1889b, 198 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 199 (A
[4]) Daselbst, S. 812 (Ausz.).

säure, 120 g Wasser und 30 g wolframsaures Natrium) völlig ausgefällt und filtrirt. Das Filtrat prüft man auf Schwefelwasserstoff mit Natronlauge und etwas basischem Wismuthnitrat. Bleibt letzteres weifs, so wird aufgekocht. Das Eintreten einer Bräunung oder Schwärzung deutet auf die Gegenwart von Zucker hin. Wenn der Harn Schwefelwasserstoff enthält, so säuert man ihn mit Essigsäure an, schüttelt kräftig mit etwas Wismuthnitrat, filtrirt, behandelt mit Wolframsäurelösung, sowie darauf mit Wismuthsalz und Alkali.

G. Rosenfeld[1]) hat die Empfindlichkeit der Reactionen zum Nachweise von *Zucker* im *Harn* geprüft.

V. Budde[2]) hat über die densimetrische Bestimmung des *Zuckers* im *Harn* aus der Dichte des letzteren (vor und nach dem Vergähren) berichtet. Der Methode fehlt zwar die wissenschaftliche Genauigkeit, doch ist sie wahrscheinlich zu klinischem Gebrauche geeignet.

E. Modigliano[3]) entfärbt *Harne*, welche durch Gallenfarbstoffe stark gefärbt sind, für die Auffindung anorganischer *Salze* durch Kaliumpermanganat und Salzsäure oder Salpetersäure. Auf je 1 ccm Harn kommen zwei Tropfen einer der Säuren (spec. Gewicht 1,2) und zwei Tropfen einer vierprocentigen Kaliumpermanganatlösung in Anwendung. Man schüttelt drei bis vier Minuten oder erhitzt und benutzt das Filtrat zur Anstellung der Reactionen auf *Chlor* (ohne Salzsäure angewendet zu haben), *Schwefelsäure*, *Phosphorsäure* u. s. w., sowie auch zur Bestimmung dieser Säuren durch Titrirung.

E. Ludwig[4]) hat die Localisation des *Quecksilbers* nach der Vergiftung durch *Quecksilberchlorid (Sublimat)* zum Gegenstande eines Vortrages gemacht. *Harn* soll man behufs des Nachweises von Quecksilber mit Salzsäure und mit Zinkstaub versetzen, sowie den Bodensatz nach dem Waschen und Trocknen im Luftstrome destilliren. Um Quecksilber in Organen aufzufinden,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 650 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 326. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 393 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 610 (Ausz.); Chem. News 60, 133 (Ausz.).

soll man diese nach dem Zerkleinern mit Salzsäure von
licher Concentration unter Rückflufs drei bis vier Stund
erhitzen, nach dem Erkalten mit etwas chlors. Kalium v
filtriren und mit Zinkstaub auf 50 bis 60° erwärmen.
trocknete Niederschlag wird sodann im Luftstrome d
Hierzu dient eine Röhre, welche an einem Ende U-för
gezogen ist und in welche vor der verjüngten Stelle ein
pfropfen eingefügt ist. Darauf folgt eine Schicht Aetzka
Kupferoxyd und schliefslich das Zinkamalgam. Der U-
Theil der Röhre wird mit Wasser abgekühlt. Man bring
den Kalk zum Glühen, darauf das Kupferoxyd und zul
Zink. Das Quecksilber scheidet sich im abgekühlten Th
Röhre in Tropfen ab, und zwar werden 98 Proc. dessel
wonnen. Dieses Metall verhält sich bezüglich der Abl
in den Organen ähnlich wie Arsen und Antimon. Die
nur sehr gering im Gehirn und in den Knochen, dag
deutend in der Milz, der Leber und namentlich (bei acu
giftungen) in der Niere. Im Dickdarme ist die Ablager
auf einzelne Theile beschränkt.

E. Brugnatelli[1]) säuert *organische Flüssigkeiten*
100 ccm), wie *Harn*, zur Auffindung von *Quecksilber* schw
Salzsäure an, fügt Kupfer hinzu, schüttelt gut um, bring
das gewaschene Metall in ein Glasschälchen mit einem P
scherben zusammen, auf welchen ein Tropfen etwa einpro
Chlorgoldlösung gegossen war, bedeckt mit einem Uhrg
erhitzt auf dem Wasserbade. Wenn Quecksilber zugege
reducirt dieses das Goldchlorid, und es entstehen auf dem S
blauviolette Linien, Flecken oder Ringe von metallische
In dieser Weise kann man noch $^1/_{10}$ mg Quecksilber i
Liter Flüssigkeit erkennen.

S. Mintz[2]), R. v. Jacksch[3]), H. Leo[4]) und Blum

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 10, 285 (Ausz.); Gazz. chim. ital. 19
[2]) Chem. Centr. 1889b, 611 (Ausz.). — [3]) Monatsh. Chem. 10,
[4]) Chem. Centr. 1889b, 268 (Ausz.). — [5]) Ann. chim. farm. [4
(Ausz.).

berichteten über die Bestimmung, R. Schäffer [1]), P. Giacosa und V. Molinari [2]), J. Boas [3]), L. Sansoni [4]), sowie L. Sansoni und Molinari [5]) über den Nachweis *freier Salzsäure* im *Magensafte*.

R. Krukenberg, F. Reisehauer, G. Klemperer und O. Bunnemann sprachen in getrennten Abhandlungen [6]) von dem Nachweise *freier Salzsäure* im *Magensaft*.

R. Stintzing [7]) schrieb über die Untersuchung des *Magensaftes*. Zur Bestimmung der *freien Säuren* titrirt man mit Kalilauge. Zum Nachweise der *freien Salzsäure* dient die Reaction von Boas [8]) mit Tropäolin oder diejenige von Günsburg [9]) mit Phloroglucin und Vanillin. Beim gesunden Menschen beträgt der Aciditätsgrad auf der Höhe der Verdauung 0,15 bis 0,2 Proc. Zum Nachweise der *Milchsäure* dient die Reaction mit Eisenchlorid und Phenol. Von Wichtigkeit ist die Verdauungsprobe, bei welcher man 10 bis 15 ccm des filtrirten Magensaftes bei 40° auf ein Eiweifsscheibchen von 8 mm Durchmesser und 1 mm Dicke einwirken läfst. Unter normalen Verhältnissen soll letzteres in einer halben bis einer Stunde verdaut sein. Falls dies nicht der Fall sein sollte, mufs man durch Zusatz von Salzsäure oder von Pepsin oder von beiden feststellen, wovon das ungenügende Verdauungsvermögen abhing.

F. Penzoldt und G. Kost [10]) fanden, dafs der Nachweis der *freien Salzsäure* im *Magensaft* mit Methylviolett oft erst nach Ausfällung der Flüssigkeit mit 10procentiger Gerbsäurelösung gelingt.

A. Klein [11]) hat Studien über den gerichtlich-chemischen Nachweis von *Blut* angestellt.

J. B. Haycraft und R. J. Williamson [12]) bestimmen die

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 34 (Ausz.). — [2]) Ann. chim. farm. [4] 9, 13; Arch. Pharm. [3] 27, 322 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889a, 34 (Ausz.). — [4]) Ann. chim. farm. [4] 9, 329. — [5]) Daselbst 10, 57. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 648 (Ausz.). — [7]) Chem. Centr. 1889a, 551 (Ausz.). — [8]) Daselbst 1886, 154, 483; nicht in den JB. übergegangen. — [9]) JB. f. 1888, 2601. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 380 (Ausz.). — [11]) Daselbst, S. 384 (Ausz.). — [12]) Chem. Centr. 1889b, 615 (Ausz.).

Alkalinität des *Blutes* mit Hülfe von Lackmuspapier verschiedenen Säuregehaltes, welchen letzteren man mit titrirten Aetzkalilösungen feststellt. Die trockenen Papiere werden in Petroleum getaucht und dann vollständig geglättet.

Gréhant und Quinquaud[1]) beschrieben die Bestimmung der festen Bestandtheile (Trockenrückstand) im *Blute*. Um das völlige Austrocknen zu ermöglichen, wird die erhärtete Masse zerrieben und dann weiter getrocknet, bis das Gewicht auf ein Milligramm constant bleibt.

L. Lapicque[2]) bedient sich zur Bestimmung des *Eisens* im *Blute* der colorimetrischen Methode mit Schwefelcyanammonium unter Anwendung des Colorimeters von Duboscq. Man erhitzt beispielsweise 2 g Blut mit 3 ccm concentrirter Schwefelsäure einige Minuten lang, fügt nach einigem Erkalten wenige Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzu, erhitzt von Neuem und wiederholt die Operation, bis eine klare, leicht grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit resultirt, die beim Erhitzen sich nicht mehr bräunt. Nach dem Verdünnen wird abermals erhitzt, darauf erkalten lassen und auf genau 40 ccm verdünnt, sodann 10 ccm einer 20 procentigen Lösung von Sulfocyanammonium hinzugefügt und nun die colorimetrische Prüfung vorgenommen.

Kunkel[3]) empfiehlt, für den Nachweis des *Kohlenoxyds* im *Blute* die Niederschläge, welche in dem zu prüfenden und im Verhältnifs von 1:10 verdünnten Blute auf Zusatz gewisser Substanzen, besonders von Essigsäure und Ferrocyankalium, sowie dreiprocentiger wässeriger Tanninlösung entstehen, in Betreff ihrer Färbung mit den in entsprechender Weise aus normalem Blute erhaltenen Fällungen zu vergleichen. Wenn 20 Proc. des Hämoglobins mit Kohlenoxyd verbunden sind, so sind die Farbenunterschiede noch deutlich. Derselbe giebt ferner eine einfache Methode an zur *annähernden* Bestimmung des im Blute enthaltenen Kohlenoxyds.

A. Welzel[4]) besprach den Nachweis des *Kohlenoxydhämo-*

---

[1]) Compt. rend. 108, 1091. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 2, 295. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 453 (Ausz.). — [4]) Daselbst 1889b, 942 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1889, 842.

globins. Chlorzink oder sehr verdünnte Lösungen von Platinchlorid färben Kohlenoxyd enthaltendes *Blut* hellroth, normales braun bis braunschwarz. Wenn man *Kohlenoxyd* oder *Oxyhämoglobin* enthaltendes Blut zwei Minuten auf 100° erwärmt, so ergeben sich himbeerrothe resp. graubraune Fällungen. Durch dieses Verhalten können noch 25 Proc. Kohlenoxydhämoglobin erkannt werden. Fünfprocentige Phenollösung erzeugt im kohlenoxydhaltigen Blute einen carminrothen, im Oxyhämoglobin enthaltenden einen braunrothen Niederschlag. Hierdurch lassen sich noch 16 Proc. Kohlenoxydhämoglobin nachweisen. Aehnlich wirkt Phosphormolybdänsäure. Beim Zusatz von 15 ccm 20 procentiger Ferrocyankaliumlösung und 2 ccm Essigsäure (1:3) zu 10 ccm Kohlenoxyd enthaltendem Blut wird dieses intensiv hellroth, während normales Blut schwarzbraun wird. Wenn man normales Blut mit 1 Vol. Wasser und 3 Vol. einprocentiger Tanninlösung schüttelt, so färbt es sich zunächst hellroth, nach ein bis zwei Stunden bräunlich und nach 24 Stunden grau. Kohlenoxyd enthaltendes Blut verändert unter gleichen Verhältnissen die hellrothe Färbung nicht. Beide Reactionen treten noch deutlich auf bei 1 Proc. Kohlenoxydhämoglobin in 10 Proc. Oxyhämoglobin. Es gelang ferner mittelst derselben der Nachweis von 0,0023 Proc. *Kohlenoxyd* in der *Luft.* Eine 40 procentige alkoholische Lösung von Phenylhydrazin giebt mit Blut, welches auf 40 Vol. verdünnt worden ist, eine hellrothe Farbe, wenn Kohlenoxyd zugegen ist, dagegen bei Abwesenheit des letzteren eine dunkelrothe, später schwarz werdende Färbung. Bei Zusatz von mehr als fünf Tropfen des Reagens ergiebt sich ein grauvioletter resp. ein rosafarbiger Niederschlag, wenn Oxyhämoglobin resp. Kohlenoxyd im Blute vorhanden ist. Kaninchen starben, wenn ihr Blut zu drei Viertel mit Kohlenoxyd gesättigt war.

E. Lambling [1]) berichtete über die Anwendung der *Spectrophotometrie* in der *physiologischen Chemie* zu quantitativen Bestimmungen. Die Methode besteht wesentlich im Messen der Intensitätsabnahme, welche ein Lichtstrahlenbündel beim Durch-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 774 (Ausz.).

gange durch eine gefärbte Lösung erleidet. Aus dieser Abnahme wird der Gehalt der Flüssigkeit an *Farbstoff* abgeleitet. Die Beobachtungen werden bei möglichst homogenem Lichte ausgeführt, zu dessen Erzeugung ein Prisma dient. Das Verfahren ist beispielsweise anwendbar zur Bestimmung des *Oxyhämoglobins*, des *Hämoglobins*, *Methämoglobins* und des *Kohlenoxydhämoglobins* im *Blute*, des *Bilirubins* in der *Galle*, des *Indigo's* im *Harn*. — Derselbe bespricht die verschiedenen *Spectrophotometer*.

O. Sautermeister [1]) räth an, behufs des Nachweises von *Blut* auf Gegenständen ein Weniges von den Flecken abzukratzen und auf den Objectträger des Mikroskopes zu bringen.

Kuniyosi Katayama [2]) hat Bemerkungen gemacht über den Nachweis von *Blut*. Getrocknetes Blut wird durch hohe Hitze, z. B. beim Bügeln von Kleidern, welche Blutflecken tragen, wenig löslich, ja sogar in gewissen Flüssigkeiten völlig unlöslich. Eine Stunde lang auf 100° erhitzte Blutmasse war in Wasser, kalter gesättigter Borax-, concentrirter Cyankalium-, Ammoniak-, verdünnter Aetznatronlösung, in Schwefelsäure enthaltendem Alkohol und in Eisessig noch sehr gut löslich. Die ebenso lange auf 120° erhitzte Blutmasse war in Wasser unlöslich, in kalter gesättigter Boraxlösung nicht oder kaum löslich, ebenso wenig in Cyankaliumlösung, etwas mehr in Ammoniak, sowie in schwefelsäurehaltigem Alkohol, am meisten jedoch in verdünnter Natronlauge und Eisessig löslich. Auf 140 resp. 180° erhitzte Blutmasse war schwer in Ammoniak, ziemlich leicht in verdünnter Natronlauge und in Eisessig löslich. Die Darstellung der *Häminkrystalle* gelang bei der auf 120° erhitzten Blutmasse noch immer, bei der auf 140° erhitzten dagegen nicht immer und nach dem Erhitzen auf 160° gar nicht mehr.

Derselbe [3]) berichtete über die Untersuchung einer *blutverdächtigen Masse* in der Asche eines durch Verbrennen umgekommenen Menschen. Die Masse löste sich in verdünnter Natronlauge und Eisessig bei dreitägigem Stehen auf. Die al-

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 993 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889 a, 39 (Ausz.). — [3]) Daselbst 1889 b, 207 (Ausz.).

che Lösung zeigte nach der Behandlung mit Schwefelonium sofort ein sehr deutliches Spectrum des reducirten atins. Regelmäſsige Häminkrystalle waren nicht zu erhalten. Masse verhält sich also etwa gleich einem Blute, welches Stunde auf etwa 140° erhitzt worden war. Hiernach bet es sich[1]), daſs Natronlauge und Eisessig die besten ngsmittel für eine stark erhitzte Blutmasse bilden, sowie die Beobachtung des reducirten Hämatins im Spectroskope ige Dienste bei gerichtlichen Untersuchungen leistet.

G. Linossier[2]) hat weiter[3]) über den Nachweis von *Blut* htet. Eingetrocknete Blutflecken soll man zunächst in Wasser sen suchen, um im Spectroskope die Streifen des Oxyhämons zu erhalten. Wenn dies unmöglich ist, so löst man in oniakflüssigkeit, um wenigstens Oxyhämatin zu erhalten. Reduction des letzteren dient eine mit Weinsäure versetzte vitriollösung. Die Streifen des reducirten Hämatins vernden beim Schütteln mit Luft, weil sich alsdann wieder ämatin bildet.

E. v. Brücke[4]) arbeitete über den Nachweis von *Blut* und im *Harn.*

Fichtner[5]) hat Bestimmungen von *Albumin* und *Globulin* scitesflüssigkeiten ausgeführt, indem Er sich zur Trennung beiden Körper, nach Hofmeister's[6]) Vorgange, einer ntrirten Lösung von schwefelsaurem Ammonium bediente, e das Globulin niederschlägt.

F. Obermayer[7]) schrieb über die Anwendung der *Triessigsäure* in der physiologisch-chemischen Analyse. Mit *nin* giebt die Säure eine Verbindung (welche auf 28 g Trichloräure 100 g Albumin enthält), die in Wasser und verdünnter loressigsäure kaum löslich ist. Bei quantitativen Bestimen wäscht man den Niederschlag zuerst mit säurehaltigem er, dann mit Alkohol und Aether. *Leim* wird durch jene

Dieser JB., S. 2556. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 816 (Ausz.). — [3]) JB. , 2602. — [4]) Monatsh. Chem. 10, 129. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 371). — [6]) Dieser JB., S. 2073. — [7]) Chem. Centr. 1889b, 268 (Ausz.).

Säure völlig niedergeschlagen. Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich. Neutralsalze beeinflussen seine Abscheidung nicht. Der Niederschlag der Säure mit *Caseïn* ist in einem Ueberschusse der ersteren theilweise löslich. Für die Analyse der *Milch* kann man das *Caseïn* durch Säure, das *Albumin* durch Trichloressigsäure ausfällen. Es bleiben alsdann keine Eiweifskörper in Lösung. Der *Milchzucker* läfst sich im Filtrate polarimetrisch bestimmen, da die Trichloressigsäure dessen optisches Drehungsvermögen nicht beeinflufst. *Albuminpepton* giebt mit der Säure einen im Ueberschusse der letzteren löslichen, *Leimpepton* einen darin unlöslichen Niederschlag, wodurch eine leichte Trennung der beiden Peptone ermöglicht ist.

S. S. Zaleski[1]) besprach den makro- und mikroskopischen Nachweis von *Eisen* in *thierischen* und *pflanzlichen Geweben*. Er führt die Prüfung mit Rhodankalium, Ferro- oder Ferricyankalium stets unter Anwendung von Salzsäure aus.

A. Severi[2]) fand, dafs sich *Chloroform* bei Vergiftungsfällen mit tödtlichem Ausgange in den *Eingeweiden* auffinden läfst, und zwar bis zu einem vorgeschrittenen Grade der Verwesung. Indessen gelingt bei weiterem Verlaufe der Fäulnifs der Nachweis nicht mehr. Das Chloroform *(Trichlormethan)* ist in allen Organen aufzusuchen, vor allem im Blute und in den blutreichen Eingeweiden.

R. Vitali[3]) besprach den chemisch-toxikologischen Nachweis des *Ammoniaks*. Da der menschliche Organismus, sowohl im gesunden als im kranken Zustande, Ammoniaksalze enthält, von welchen einige (Carbonat und Sulfid) flüchtig, andere (Sulfat und Chlorid) in der Hitze leicht dissociirbar sind, so darf man für obigen Zweck nicht die Destillation mit Wasser oder Alkohol vornehmen. Es empfiehlt sich vielmehr mit Aether zu destilliren. Um eine Verflüchtigung des Carbonates und des Sulfides noch sicherer zu vermeiden, soll man die Eingeweide und Flüssigkeiten

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 14, 274. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 652 (Ausz.); Ann. chim. farm. [4] 9, 54 (Ausz.). — [3]) Ann. chim. farm. [4] 10, 238 (Ausz.).

nit Chlorbaryum behandeln, wodurch das Carbonat in Chlor-
iium übergeführt wird, sowie mit der genau erforderlichen
Kupfersulfat, um das Sulfid in schwefelsaures Ammonium
wandeln. Es geht dann bei der Destillation mit Aether
as in Folge von Vergiftung vorhandene Ammoniak über.
Ammoniak bildet mit *Eiweifskörpern* Verbindungen, welche
sser theils löslich, theils in diesem und in Alkohol unlös-
nd.

erget[1]) verfährt zum Nachweise von *Quecksilber* in *thieri-
Secreten* in folgender Weise. Die Substanz wird mit
ersäure mittlerer Concentration einige Minuten gekocht,
das Quecksilber mit Kupferdraht gefällt. Bei letzterer
ion darf das Kupfer keine Entwickelung von Gas erzeugen;
n Falles wäre die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammonium
ampfen. Nach 36stündiger Einwirkung wird das Kupfer
hen, zwischen Papier getrocknet und in Silbernitratpapier
ickelt. Wenn ziemlich viel Quecksilber zugegen ist, so
nt sofort auf dem Papiere ein Fleck. Bei Anwesenheit von
Quecksilber tritt die Reaction erst in einigen Minuten auf.
t sich in dieser Weise noch 0,01 mg Quecksilber in 100 ccm
Salzlösung entdecken.

. Sufsdorf[2]) sprach von einer mikrochemischen Reaction
ierischen Schleim.

König[3]) räth, die im *Weine* gefundenen Mengen der ein-
Substanzen nicht in Grammen pro 100 ccm, sondern pro
anzugeben, namentlich bei der Untersuchung von *Süfs-*
. Er führt ferner aus, dafs für jeden Wein das specifische
nt zu bestimmen sei.

'eitere Beiträge[4]) zur *Weinstatistik*[5]) für Deutschland haben
rt E. Egger, sowie R. Fresenius, E. Borgmann und
esenius, ferner Halenke und Möslinger, J. Nefsler,
ntter, v. Marx, Medicus, E. List, sowie Barth. Die

Chem. Centr. 1889 b, 62 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 191 (Ausz.). —
chr. anal. Chem. 1889, 202. — [4]) Daselbst, S. 525. — [5]) Vgl. JB. f.
802.

Resultate werden im Jahresberichte für 1890 im Kapitel „
sche Chemie“ besprochen werden.

Die Versuchsstation für Obst- und Weinbau in Klostern
bei Wien lieferte [1]) eine Zusammenstellung der Methoden zu
suchung der *Weine* in verschiedenen Ländern und mac
gaben über die Beurtheilung der Weine auf Grund der A

K. Portele [2]) hat den Bericht erstattet über die gele
des dritten österreichischen Weinbau-Congresses in Bo
gehaltene Versammlung österreichischer Oenochemiker.

E. List [3]) machte Mittheilungen über *südliche Wei*
Medicinalweine, sowie über *Schaumweine*.

E. Borgmann und W. Fresenius [4]) haben 18 *Sher*
analysirt. Die Abhandlung soll erst im Jahresberichte fü
und zwar im Kapitel „Technische Chemie“ Berücksic
finden.

M. Petrowitsch's [5]) Untersuchungen über syr
Wermuthwein werden im Jahresberichte für 1890 im
„Technische Chemie“ Berücksichtigung finden.

Zum Nachweise von *Rosinenwein* im *Weine* soll
200 ccm des letzteren mit 1 g Hefe vollständig bei 25
vergähren lassen, dann mit Bleiessig fällen, aus dem Filt
Blei durch kohlensaures Ammonium entfernen, das nun
Filtrat auf etwa 50 ccm verdampfen, nach dem Erkalten m
Kalilauge und etwas phosphomolybdänsaurem Natrium ve
Bei Gegenwart von Rosinenwein entsteht ein dunkelblauer
schlag, wärend mit Naturweinen nur eine weiſse Fällung

A. Carpenè [7]) hat ein neues Verfahren angegeben
stimmung des *Alkohols* im *Weine* und in anderen *alkoh*
Flüssigkeiten. Dasselbe fuſst auf der fast völligen Unlös
der Harze und der ätherischen Oele in Wasser, sowie a
Löslichkeit in Alkohol. Wenn man tropfenweise alkohol
Wasser in ein gemessenes Volum der alkoholischen Lösun

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 647 (Ausz.). — [2]) Daselbst (A
[3]) Daselbst (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 71. — [5]) Daselbst, S. 455. —
Centr. 1889a, 550 (Ausz.). — [7]) Staz. sperim. agrar. 17, 329 (Ausz.)

herischen Oeles giefst, so trübt sich schliefslich die Flüssigkeit. .e hierzu erforderliche Menge des alkoholischen Wassers ist oportional der Temperatur und dem Gehalte des Wassers an kohol. Nicht allzu grofse Mengen von Salzen oder Säuren, elche sich gewöhnlich in alkoholischen Flüssigkeiten vorfinden, einflussen die Reaction nicht, während dies dagegen für Dexne, die Gummiarten, die Stärkearten und die Eiweifskörper gilt, lls der mit dem ätherischen Oele versetzte Alkohol stark ist. Am sten eignet sich Aethylalkohol von 70 Proc. bei 15°, welcher Proc. Terpentinöl gelöst enthält. Zur Ausführung der Prüfung ent ein Reagensrohr von etwa 20 cm Länge und von 16 mm nerem Durchmesser, an welches ein Papierstreifen mit schwarzen nien befestigt ist. Man giefst in dasselbe 10 ccm des terpentinhaltigen Alkohols und tropft sodann den zu untersuchenden isserigen Alkohol aus einer Bürette unter jeweiligem Umschütteln nzu, bis die eintretende Trübung der Flüssigkeit eben nicht ehr gestattet, jene schwarzen Linien zu erkennen. Es wird sonn die Temperatur der Mischung bestimmt und das Volum r zugesetzten Flüssigkeit abgelesen. Mit Hülfe dieser Daten cht man den Alkoholgehalt der untersuchten Flüssigkeit in einer belle auf, welche Carpenè ausgearbeitet hat. Da die Tabelle r von 0,5 bis zu 16 Vol.-Proc. Alkohol geht, so mufs man coholreichere Flüssigkeiten vor der Untersuchung auf obige ärke verdünnen. Gelb gefärbte Flüssigkeiten, wie *Weifsweine*, *er* u. s. w., sowie schwach gefärbte *Rothweine* können direct tersucht werden, während stark gefärbte Rothweine zuvor mit ierkohle zu entfärben oder mit Wasser zu verdünnen sind. e zu untersuchenden Flüssigkeiten müssen durchaus klar sein.

W. Bott[1]) empfiehlt die von H. Schwarz[2]) angegebene, nnell ausführbare Methode zur Prüfung von *Bier* und anderen *coholischen Flüssigkeiten*, um deren Gehalt an *Alkohol* zu erfahren.

E. Egger[3]) hat über die Bestimmung des *Extractes* im *ein* gearbeitet.

---

[1]) Rep. Br. Assoc. 1888, 660. — [2]) JB. f. 1887, 2486; vgl. auch JB. f. 8, 2607. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 397.

J. Moritz[1]) hat die Verluste an *Glycerin* festgestellt, sich bei der Bestimmung des letzteren im *Weine* ergeben

B. Haas[2]) hat gefunden, dafs die Bestimmung des G in *Süfsweinen* unrichtige Resultate giebt. Einerseits ka dem Kalkniederschlage nicht alles Glycerin durch heifsen entziehen, andererseits ergeben sich Verluste bei der Au fremder Substanzen mit Aether. Die Verluste bei dem Ve mit Kalk können bisweilen 50 Proc. von der Gesammtm Glycerin betragen. Falls beim Verdampfen der nach d destilliren des Alkohol-Aethers resultirenden Flüssigkeit z Kalk zugesetzt wird, so wird schliefslich ein zucker Glycerin gewonnen. Wenn man Moste analysirt, so find in denselben einen vermeintlichen Glyceringehalt von 3,06 pro Mille. Man kann somit leicht in die Lage k Glycerin zu finden, selbst wenn solches nicht vorhanden i

H. v. Törring[3]) wendet das von Ihm[4]) zur Besti des *Glycerins* in der Branntweinschlempe befolgte Ve auch für die Untersuchung von *Wein* und *Bier* an. dampft 50 ccm Bier oder 15 ccm Wein auf dem Wasserb zu etwa 10 ccm ein, fügt nach der Abkühlung 15 g geb Gyps hinzu, rührt schnell um und zieht das erhaltene Pul heifsem, absolutem Alkohol aus. Den alkoholischen Extra setzt man mit Wasser, verjagt den Alkohol und destil Vacuum bei 180°. Im Destillate wird das Glycerin nach als Benzoat bestimmt.

W. Fresenius[6]) lieferte Beiträge zur Bestimmu *Phosphorsäure* in *Süfsweinen* und zur Beurtheilung de weine. Bei Weinen mit nicht zu hohem Zuckergehalt man die Phosphorsäure einfach in der Weinasche best nicht aber bei sehr zuckerreichen Weinen, da aus während der Veraschung Phosphor verloren geht. Für die A sehr zuckerreicher Weine ist es räthlich, den Zucker vo

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 206 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 816 Zeitschr. angew. Chem. 1889, 531 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew 1889, 362. — [4]) Dieser JB., S. 2579. — [5]) JB. f. 1887, 2444. — [6]) Z anal. Chem. 1889, 67.

n, und zwar entweder durch Schmelzen des Weinextractes da und Salpeter oder durch Vergährenlassen mit sehr Hefezusatz. Ersteres Verfahren läſst sich rascher, letzequemer ausführen. — Um zu entscheiden, ob ein nicht rirter, d. i. ein nicht unter Anwendung von Rosinen oder rirtem Most hergestellter Süſswein unter Zusatz von oder von Zucker bereitet worden war, muſs das Verzwischen Alkohol und Glycerin zu Rathe gezogen werden.

Formento [1]) arbeitete über den Nachweis der *Nitrate in* behufs der Auffindung eines Wasserzusatzes zu letznach Egger's [2]) Princip. Nach Letzterem soll man von einen 100 ccm zum Syrup verdampfen, die Masse mit em Alkohol ausziehen, das Filtrat nach Zusatz von Wasser nig Thierkohle auf etwas über 10 ccm verdampfen, filtriren n die Diphenylaminreaction anstellen. Rothweine (100 ccm) n zunächst mit Bleiessig entfärben, in der Hitze filtriren, erschüssige Blei mit schwefelsaurer Magnesia abscheiden, das Filtrat wie oben weiter verarbeiten, als ob es sich en weiſsen Wein handelte. Formento hat gefunden, daſs Erreichung guter Resultate mit dieser Methode nothist, daſs der Alkohol vollkommen verjagt wird, daſs kein her Ueberschuſs an schwefelsaurem Magnesium vorhanden s die Entfärbung eine vollständige ist und daſs die Diminreaction in der Kälte ausgeführt wird. Er zieht vor, die ung mit Bleioxyd auszuführen. Wenn dieses in den Wein t wird, so geht es unter Wärmeentwickelung in Hydrat über. färbung ist eine vollständige, wenn man während des Verdes Alkohols mit dem Oxyde umrührt, bis die Masse gründ. Darauf wird filtrirt, aus dem Filtrate das Blei durch chwefelsäure gefällt, wieder filtrirt und nun die Reaction phenylamin angestellt. Derselbe hat in 15 Proben von aus der Gegend von Alba keine Nitrate aufgefunden. Von lustern *Nachweinen* gaben nur zwei eine deutliche, sechs nz schwache und einer gar keine Reaction auf Nitrate.

---

[1]) az. sperim. agrar. ital. 17, 158. — [2]) JB. f. 1885, 1975.

Dabei ist zu bemerken, dafs Er fast alle Wässer unters
welche zur Herstellung jener Nachweine gedient hatten
dieselben sämmtlich viel Nitrate enthielten. Die nur
Gehalte an Nitraten in den Nachweinen erklären sich du
stattgehabte Reduction dieser Salze.

Egger und Moeslinger[1]) verwertheten die Diphe
reaction zum Nachweise der *Salpetersäure* im *Wein* un
Milch (S. 2527). Dieser Nachweis giebt einen werthvolle
zur Beantwortung der Frage, ob eine Verdünnung mi
stattgefunden hatte. Indessen darf der Beweis nicht nu
Salpetersäurereaction gestützt sein, da auch kleine Meng
salpeterhaltigen Wassers, wie sie vom Ausspülen de
hinterbleiben können, im Weine und in der Milch die
mit Diphenylamin auftreten zu lassen vermögen. Be
Untersuchung von Milch auf Salpetersäure löst man 0
phenylamin in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4)
mit concentrirter Schwefelsäure zu 100 ccm auf. Zu 2 cc
Lösung läfst man in einem Porcellanschälchen tropfen
die Mitte der Flüssigkeit $^1/_2$ ccm des Milchserums fallen
man erhält durch Aufkochen von 100 ccm Milch mit
20 procentiger Chlorcalciumlösung und Filtriren. Es
bis drei Minuten ruhig hingestellt, sodann einige Male
umgeschwenkt und abermals beiseite gestellt u. s. w.,
bei Gegenwart von Salpetersäure zunächst auftretende
Streifen die ganze Flüssigkeit eingenommen haben.

Egger[2]) machte Mittheilungen über die Bedeutung
phenylaminreaction bei der Prüfung des *Weines* auf *Salp*
Mit Rücksicht auf die Versuche Weigert's[3]) über die
lichkeit der Probe, hat Derselbe die letztere ebenfall
dings[4]) festgestellt. Die Empfindlichkeit wächst mit de
der Einwirkung der Reagentien. Zum Nachweise der
säure im Weine soll man 100 ccm des letzteren eindam
Nitrate mit 30 bis 40 ccm Alkohol in der Kälte auszie

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 705 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 196
[3]) Daselbst 1888, 693; vgl. JB. f. 1888, 2796. — [4]) Vgl. Egger, JB. f.

koholische Lösung mit salpeterfreier Kohle zur Trockne bringen id in der Kälte mit 15 ccm Wasser aufnehmen. Im Filtrate ellt man die Probe auf Salpetersäure an.

W. H. Ince [1]) erachtet die Probe von Millon als die beste r *Salicylsäure*, um kleine Mengen dieser Säure im *Wein* u. s. w. fzufinden. Man fügt zu einer heifsen Lösung, welche eines licylsäuregehaltes verdächtig ist, eine 10 procentige Auflösung n Quecksilbernitrat in verdünnter Salpetersäure. Es läfst sich mit noch 1 Thl. Salicylsäure in 1 000 000 Thln. Flüssigkeit durch s Auftreten einer intensiv rothen Färbung mit Sicherheit ernnen. Eisenchlorid erzeugt eine ebenso empfindliche Reaction. erselbe zieht aber obiges Reagens vor.

R. Heise [2]) hat die *Farbstoffe* der *Rothweine* in reinem Zunde zu isoliren gesucht und die erhaltenen Producte beziehenth ihre Eigenschaften und Reactionen studirt.

A. Hilger [3]) besprach die Methoden zur Erkennung *fremder rbstoffe* im *Weine*. Bei der Aufsuchung *pflanzlicher Farbstoffe* ist r Bleiessigniederschlag nur für den Farbstoff der *Kermesbeeren* sschlaggebend. Der betreffende Niederschlag ist violettroth. e Prüfung mit überschüssigem Aetzkalk hat besondere Bedeung bei Gegenwart des Farbstoffes der *Malvenblüthen*, in welchem lle sofort Grünfärbung eintritt. Als Orientirungsproben für e Erkennung von *Theerfarbstoffen* ist die Methode von Arata [4]) wie diejenige mit Bleiessig zu nennen. Letzterer fällt die Theerrbstoffe nicht aus, so dafs bei deren Anwesenheit ein gefärbtes ltrat sich ergiebt. Die Ausschüttelung mit Aether unter Zusatz n Ammoniak dient namentlich zur Erkennung von *Fuchsin*. e Schüttelprobe mit Quecksilberoxyd ist für *Säurefuchsin ulfofuchsin*) und eine Reihe von *Azofarbstoffen* verwendbar. r Ausführung derselben schüttelt man 10 ccm Wein in der lte mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang und rirt, setzt nochmals von dem Oxyde hinzu, kocht auf und rirt wiederum. Wenn das klare nunmehrige Filtrat gefärbt

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 231 (Ausz.). — [2]) Mittheilungen aus dem chem. boratorium des kaiserl. Gesundheitsamtes. Berlin 1889. Separatabdruck. [3]) Chem. Centr. 1889b, 200 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1887, 2489.

erscheint, so ist einer der genannten Farbstoffe zugegen. A
Verhalten des Weines in saurer und in ammoniakalischer
keit gegen Amylalkohol ist beachtenswerth. Man schüttelt
diesen Alkohol mit wenig Wasser aus, welches die
farben schneller löst. Die so erhaltene wässerige Lösun
zur weiteren Charakterisirung der Farbstoffe. — Die spe
pische Untersuchung liefert sichere Resultate bei Anw
von Säurefuchsin (*Salze* der *Rosanilinsulfosäure*) und von
azofarbstoffen. Erstere zeigen im Spectrum zwischen den
D und *E* ein charakteristisches Band, *Azofarbstoffe* zwei
getrennte Bänder zwischen *C* — *D* — *E*. Namentlich
sich für die spectroskopischen Untersuchungen die Filtra
Bleiessigniederschlage, diejenigen von der Behandlung mit
silberoxyd und die wässerigen Ausschüttelungen des Amyla
mit welchem die alkalisch gemachten Weine behandelt
waren. Aus dem Gehalte der *Weinasche* an *Mangan* läfst s
Schlufs ziehen über einen stattgehabten Zusatz von *Heidel*

A. Pozzetto [1]) hat nach der Methode von Arata
Nachweise von *Theerfarbstoffen* im *Weine* stets sehr g
sultate erhalten. Dagegen gelang nicht immer die Identi
der zugesetzten Farbstoffe. Die Entfärbung der benutzte
mit concentrirter Schwefelsäure nach Arata's Angabe
bisweilen selbst in mehr als zehn Minuten nicht voll
Auch läfst sich diesem schwefelsauren Auszuge nach d
satze von Ammoniak der Farbstoff nicht vollkommen mi
alkohol entziehen, wenn gewisse *Diazofarbstoffe* vorliege
Gleiche gilt von der Fortnahme des Farbstoffes aus der
in Amylalkohol mit Hülfe von Wasser. Derselbe zi
50 ccm Wein mit 10 ccm einer 10 procentigen Lösung von
disulfat und etwa 60 cm Wollfäden zehn Minuten zu
worauf man die Wolle wäscht und zwischen Papier t
Eine braunrothe Färbung derselben deutet auf Naturw
eine fuchsin- bis granatrothe auf *Azo-* oder *Sulfofarbstoff*
rothviolette auf *flüssiges Vinolin* oder *Carminroth* res

[1]) Chem. Centr. 1889a, 395 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2489.

oder sogenannte *hygienische Weinfarbe* u. s. w. Es han-
sich hier um eine syrupöse Flüssigkeit, welche aus einer
venig Alkohol versetzten und mit Bordeauxroth *B*, sowie
lviolett gefärbten Glycoselösung besteht. Behufs der näheren
ficirung des auf der Wolle fixirten Farbstoffes löst Pozzetto
Volle in kochender 10procentiger Kalilauge in geringem
rschufs auf, schüttelt nach dem Erkalten mit $^1/_2$ Vol. Alkohol
$/_2$ Vol. Aether, hebt die Aetherschicht ab und säuert sie,
dem Filtriren, mit Essigsäure an. Wenn der Aether vor und
dem Ansäuern farblos ist, so liegt reiner Wein vor. Wird
ether erst beim Ansäuern roth oder rosa, so ist *Fuchsin*
ein *Sulfoderivat* desselben zugegen. Falls der Aether beim
ern violett wird, so ist *Methylviolett* vorhanden. Ist der-
vor und nach dem Ansäuern gelblichroth, so liegen *Diazo-
te* vor. Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit
mit Salzsäure angesäuert und mit Amylalkohol ausgeschüt-
Färbt sich dieser weinroth, so sind *Diazoderivate* vorhanden.
derselbe dagegen orange, so liegt Naturwein vor.

. Sostegni [1]) arbeitete über die Aufsuchung *künstlicher
toffe* im *Weine* mittelst der Dialyse. Der *natürliche Farb-*
ler Rothweine passirt Pergamentpapier und thierische Mem-
n mit etwa derselben Geschwindigkeit wie die meisten
toffe, welche Weinen zugesetzt zu werden pflegen, ein-
slich vieler *Theerfarbstoffe.* Der die Membran durchdrin-
Theil des Weinfarbstoffes scheint von dem zurückblei-
n verschieden zu sein. Porösen Thon durchdringt der
arbstoff viel schwieriger als jene Membranen; er diffun-
übrigens viel rascher nach Vertreibung des Alkohols.
ethode kann zur Auffindung fremder Farbstoffe im Weine
dienen, da Pergamentpapier die letzteren zurückhält.
alkalisch gemachter Rothwein setzt an der Luft den ver-
en Farbstoff als braune Masse ab. Tannin liefert nach
er Behandlung gelbe bis röthliche Oxydationsproducte.
Substanzen diffundiren sehr leicht. Es gelingt leicht, die-

Staz. sperim. agrar. ital. 16, 13, 742.

selben derart von vielen Theerfarbstoffen zu trennen, nämlic denjenigen, welche durch wenig Aetzkali bei gewöhnlicher peratur nicht zersetzt werden. Unter diesen befinden sich gerade diejenigen, welche heute am häufigsten zur Verfäls der Weine angewendet werden, wie z. B. die sogen. *Vinolin* *Bordeauxroth*, *Ponceauroth*, *Safranin*, die *Eosine* u. s. w. I bleiben durch Aetzkali unverändert oder gehen in Violett die *Tropäoline*, der *Indigo*, die *Resorcinderivate*, das *Orcelli* ammoniakalische *Cochenille* u. s. w. Sostegni bedient sic zur Abscheidung dieser Farbstoffe der folgenden Methode. *Wein* wird mit $^1/_4$ Vol. 10procentiger Kalilauge versetzt. Minuten umgerührt und sodann in ein Faltenfilter aus Perga papier gegossen, welches in Wasser eingesetzt ist. Nach e Stunden diffundiren gelbe Oxydationsproducte des Tannins läſst 24 Stunden oder bei sehr tanninreichen und stark gef Weinen 48 Stunden dialysiren. Die fremden Farbstoffe sich auf dem Pergamentpapier fixirt, und zwar mit ihrer l deren Färbung. Naturwein färbt das Papier nur gelb, und um so weniger stark, je länger die Diffusion fortgesetzt Die durch Theerfarben bewirkten Färbungen werden an de stärker. Die Methode giebt gute Resultate bei Anwesenhe 1 bis 4 g der künstlichen Farbstoffe in 100 Litern Wein. B Untersuchung mancher Weine, namentlich aus Apulien, ver übrigens jene Oxydation und die Diffusion zum wen 48 Stunden. Auſserdem nahmen die Pergamentfilter am eine leicht orangegelbe Färbung an, welche am Sonne völlig verschwand, während bei Vorhandensein von Thee stoffen die Farbe am Sonnenlichte nicht merklich hätte abn können. Um auch bei solchen Weinen entscheidende Res zu erhalten, soll man 25 ccm der Probe mit 5 procentiger lauge bis zur Grünfärbung versetzen oder bis zur deutlich lischen Reaction, darauf noch zwei bis drei Tropfen der A lösung hinzufügen und das Ganze mindestens 12 Stunden Luft stehen lassen. Darauf wird die Diffusion in gew Weise vorgenommen, was 12 bis 24 Stunden in Anspruch Man unterbricht die Operation, wenn der Filterinhalt die

ng vollständig verloren hat und gelblich geworden ist. Die
henen und getrockneten Pergamentfilter sind gelblich bei
veinen, mehr oder weniger tief gefärbt bei gefälschten
n. Die so modificirte Methode kann indeſs, ebenso wie die
ngliche, nicht zur Auffindung von *Fuchsin* und anderen basi-
Farbstoffen dienen. Auſserdem erheischt ihre Ausführung
it. Sostegni empfiehlt daher folgendes Verfahren zur Auf-
g künstlicher Farbstoffe, einschlieſslich *Fuchsin*, im Rothwein.
ersetzt 25 ccm Wein vorsichtig mit concentrirter Ammoniak-
bis zum Auftreten der grünen Färbung, fügt noch weitere
ropfen Ammoniak hinzu und schüttelt etwas um. Sodann
n weiſser Wollfaden in die Flüssigkeit geworfen, dieser nach
nden gewaschen, darauf mit Wasser und etwas Essigsäure
ssen. Bei Naturweinen erscheint alsdann die Wolle völlig
während bei Anwesenheit künstlicher Farbstoffe der Faden
efärbt ist. In dieser Weise läſst sich noch 1 g Fuchsin in
tern Wein sicher erkennen. Auch die Eosine, das Safranin,
uxroth, *Biebricher Roth* u. s. w. werden derart sehr gut ent-
weniger gut einige Vinoline, weil diese von der Wolle schwer
rt werden. Je länger man die letztere in Digestion läſst,
chärfer und sicherer ist der Nachweis, weil die natürlichen
offe alsdann Zeit haben, sich vollständiger zu oxydiren, was
lich bei stark gefärbten Weinen erforderlich ist.

Hasterlik[1]) hat eine ausgedehnte kritische Studie über
herigen Methoden zum Nachweise *fremder Farbstoffe* in
Weinen veröffentlicht. Auf Grund Seiner Resultate stellte
folgenden Grundsätze auf. Es ist Rücksicht zu nehmen
Farbstoffe der *Heidelbeere*, *Malve*, *Phytolacca*, *Hollunder-*
nd auf die *Theerfarbstoffe*. Für die Auffindung der *pflanz-*
Farbstoffe sind alle seither empfohlenen Methoden un-
bar, wenn gleichzeitig der Rothweinfarbstoff zugegen ist.
r den Farbstoff der *Kermesbeere* ist auch in Gegenwart
thweinfarbstoff ein rothvioletter Bleiacetatniederschlag be-
l. Zur weiteren Bestätigung kann die Reaction mit Aetz-

---

[1]) hem. Centr. 1889 b, 705 (Ausz.).

baryt dienen, bei welcher blaue oder violette Flocken ausfallen. Wenn der Verdacht vorliegt, dafs Weifsweine roth gefärbt worden seien, so können mit einiger Vorsicht die Farbe der Bleiniederschläge — für Phytolacca unbedingt — und das Verhalten gegen Aetzkalk zur Orientirung dienen. *Heidelbeerwein* wird durch Bleiacetat blau, *Malvenwein* grün, mit *Phytolacca* gefärbter Wein rothviolett. Zur Anstellung der Aetzkalkprobe versetzt man 20 ccm Wein in einem Spitzglase mit einer bis zwei Messerspitzen Aetzkalk und läfst ruhig stehen. Bei Anwesenheit von Heidelbeerfarbstoff schlägt die Farbe erst nach geraumer Zeit in Dunkelblau um, während sich Malvenwein sofort grün färbt. Nur diese augenblickliche Farbenwandlung ist von Werth, da die Pflanzenfarbstoffe, einschliefslich des Rothweinfarbstoffes, mit Kalk nach längerem Stehen fast einheitliche Veränderungen erleiden. Der Spectralapparat ist bei gleichzeitiger Gegenwart von Rothweinfarbstoff unbrauchbar. Für den Nachweis von *Theerfarben* kann die Methode von Arata[1]) als gute Orientirungsprobe dienen. Indessen sind die von Letzterem angegebenen Gruppenreactionen nicht immer zutreffend. Es ist vielmehr das Eintreten einer Farbenveränderung des Verdampfungsrückstandes des Auszuges mit Amylalkohol oder der durch Behandeln des letzteren mit Wasser erhaltenen Lösung beim Betropfen mit concentrirter Schwefelsäure nur ein weiterer Beweis für die Anwesenheit von Theerfarben. Wenn bei Zusatz von Bleiessig zum Wein ein gefärbtes Filtrat sich ergiebt, so deutet dies auf die Gegenwart von Theerfarbstoffen hin. Ferner dient zum Nachweise eines Zusatzes von Farbstoffen die von der Deutschen Reichscommission im Jahre 1884[2]) vorgeschlagene Probe, für welche man 100 ccm Wein, 30 ccm Aether und für die Ammoniakprobe noch 5 ccm Ammoniaklösung anwenden soll. Die ätherische Lösung wird in einem Porcellanschälchen über einem 5 cm langen Wollfaden verdunstet. Letzterer bleibt weifs oder wird höchstens bräunlich, wenn Theerfarben fehlen. *Fuchsin* giebt sich dadurch zu erkennen, dafs der farblose Aetherauszug des ammoniakalisch

---

[1]) JB. f. 1887, 2489. — [2]) JB. f. 1884, 1658.

machten Weines beim Verdunsten die Wolle schön roth färbt. e Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd dient zur Auffinng von *Säurefuchsin*, *Bordeauxroth B*, *Roccelin*, *Purpurroth*, oceïn *BBB*, *Biebricher Roth*, *Ponceau R* und *B*, *Orange R*, R und *RRR*, *Orange II.*, *Tropäolin M* und *II.*, *Gelb I.*, *Diironaphtolgelb*, *Biebricher Scharlach*, *Hefspurpur*. Zur Ausfühig der Probe schüttelt man 10 ccm Wein in der Kälte mit g Quecksilberoxyd eine Minute lang und filtrirt durch ein ei- bis vierfaches Filter. Eine andere Portion Wein (10 ccm) handelt man ebenso unter einmaligem Aufkochen. Wenn klare, er gefärbte Filtrate resultiren, so waren Theerfarben zugegen. geben sich farblose Filtrate, so können trotzdem fremde rbstoffe vorliegen, und zwar solche [1]), welche gleichzeitig mit n Weinfarbstoffe niedergeschlagen werden. Bei Anwesenheit n *Safranin*, *Chrysoïdin*, *Chrysoïn*, *Methyleosin*, *Gelb II.*, *Roth* N, *Roth I. und Ponceau RR* ist zu bedenken, dafs diese theilise vom Quecksilberoxyd zurückgehalten werden. Eine weitere obe ist, genau nach den für die Aetherprobe angegebenen Vertnissen, mit Amylalkohol (30 ccm) anzustellen, und zwar mit n ursprünglichen, dem angesäuerten und dem alkalisch gechten Weine (100 ccm). Wenn der ursprüngliche Wein viel rbstoff an den Amylalkohol abgiebt, so ist der Wein verdächtig. ne Ausfärbung mit Wolle, das Verhalten des Verdampfungsrückndes des Amylalkoholauszuges oder der Ausschüttelung jenes Ausges mit Wasser, sowie die Farbenwandlung bei Zusatz von Ammok sind alsdann entscheidend. Die Gegenwart von Theerfarben nachgewiesen, wenn der alkalisch gemachte Wein mit Amylkohol einen gefärbten Auszug liefert. Da angesäuerter Wein neben n fremden Farbstoffe auch Weinfarbstoff an den Amylalkohol abbt, so schüttelt man aus letzterem den Theerfarbstoff mit Wasser s. Wenn nicht zu geringe Mengen künstlicher Farbstoffe vorliegen, liefert die Probe nach Arata (l. c.) und die Farbe des Filtrates n Bleiacetatniederschlage eine Andeutung über die Gegenwart er Farben. Für gewisse Farbstoffe, wie Fuchsin, Säurefuchsin,

[1]) Vgl. Cazeneuve, JB. f. 1886, 1986.

Amidoazofarbstoffe mit Methylgruppen in der Amidogrup *Helianthin*) ist das Spectrum charakteristisch. Indessen spectroskopische Probe nur für Fuchsin und Säurefuch sehr empfindliche, weniger geeignet aber für die meisten Farbstoffe.

M. Mansfeld[1]) führt folgende Untersuchungen a *fremde Farbstoffe* im *Rothweine* aufzusuchen. Einen Tro Weines bringt Er auf *Albuminkreide* (hergestellt durch Ein von Kreide in eine 10procentige Eiweifslösung, Trocknen Luft und bei 100°, sowie Abkratzen des überschüssigen A und läfst trocknen. Gewöhnliche Weine geben einen hel sehr gefärbte junge Weine einen indigoblauen Fleck. Be wart von *Blauholzfarbstoff* ist der Fleck grauviolett, in A heit von *Hollunderfarbstoff* graugrünlich, bei Vorhanden *Malvenfarbstoff* blaugrünlich, rosa resp. schwach rosa be wart von *Fuchsin* resp. *Cochenillefarbstoff*. Aufserde man noch folgende Prüfungen an. Der Wein wird mi wasser versetzt, bis seine Farbe in Grün übergegangen ist mit Essigäther oder Amylalkohol ausgeschüttelt. Bei weinen bleiben die letzteren ungefärbt, bei Gegenwart von werden sie violett, bei Vorliegen von *Biebricher Scharl* *Roccellin* rosa, bei Anwesenheit von *Amidoazobenzol* grün man die isolirten Ausschüttelungsmittel später mit E ansäuert, so resultirt bei Naturweinen eine farblose, b handensein von Fuchsin oder *Safranin* eine rosafarbige, wesenheit von *Amidoazobenzol*, *Chrysoïdin*, *Chrysanili* gelbe, in Gegenwart von *Methylviolett* und *Mauveïn* eine Flüssigkeit. Ferner setzt man zu 10 ccm Wein 2 ccm od 5procentige Kalilauge bis zur Grünfärbung, sodann ebe einer 20procentigen Lösung von Quecksilberacetat: Na geben hiernach ein ungefärbtes Filtrat; bei Gegenwart von A *Sulfoderivaten* ist dasselbe jedoch gelb oder roth gefärbt *Säurefuchsin* zugegen ist, so entsteht beim Ansäuern m säure eine rosa Farbe. Weiter werden 4 ccm Wein m

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 63 (Ausz.).

procentiger Alaunlösung und 2 ccm 10 procentiger Sodalösung schüttelt: Der abfiltrirte Lack ist flaschengrün bei Naturinen, rosa bei solchen mit Cochenille-, *Fernambuc*, *Campeche*-, uviolett bei Anwesenheit von Hollunder- oder *Zwerghollunder-bstoff*. Das Filtrat ist rein grün bei Naturweinen, violett oder a bei Anwesenheit der Farbstoffe von Cochenille, *Phytolacca* er *Rüben*. Aufserdem wird der Wein mit einer verdünnten sung von essigsaurem Natrium gesättigt, bis eine violette Färng resultirt, darauf ein dem Volume des angewandten Weines iches Volum einer Lösung von essigsaurem Aluminium von Bé. zugesetzt. Naturweine geben eine granatrothe oder schwach -weinrothe Flüssigkeit, solche mit den Farbstoffen der Malve, *idelbeere*, des Hollunders, *Ligusters* und der *Jungfernrebe* eine ue oder violette. Endlich versetzt man 2 ccm Wein mit 1 ccm eiessig von 15° Bé. und filtrirt. Naturweine geben einen grauuen bis hellgrauen Lack. Das Filtrat ist farblos bei Naturinen, gefärbt bei Anwesenheit der Farbstoffe von Orseille, ytolacca, Rüben und von Fuchsin.

A. Pagnoul[1]) bedient sich zur Aufsuchung *fremder Farbffe* im *Weine* der Fähigkeit einer *Seifen*lösung, den Weinfarbff zu zerstören, ohne ihn in Grün überzuführen und ohne die mden Farbstoffe zu verändern. Man setzt 5 ccm der Seifenung, welche zur Härtebestimmung des Wassers dient, und cm Wasser zu 10 bis 20 Tropfen des Weines. Die Mischung ungefärbt bei Naturweinen, während sie gefärbt ist, wenn mde Farben zugegen sind.

E. Comboni[2]) hat das Verfahren von Pagnoul[3]) zum chweise *fremder Farbstoffe* im *Weine* einer Prüfung unterworfen. tzterer unterscheidet nicht zwischen pflanzlichen, thierischen l künstlichen Farbstoffen (Theerfarbstoffe), so dafs man verht ist, zu glauben, das Verfahren gelte für alle diese Arten Farbstoffen. Was nun die *Pflanzenfarbstoffe* anlangt, so

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 708 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 408 sz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 205 (Ausz.). — [3]) Siehe die stehende Abhandlung.

ist die Methode nur zur Auffindung einiger derselben verw
wie z. B. *Campeche.* Von *Theerfarbstoffen* hat Combo
Anzahl nach jenem Verfahren aufgesucht, indem Er den
pro Liter je 0,02 g der Farben hinzusetzte. Der Nachweis w
deutlich bei Hofmann's *Violett*, *Eosinblau*, *Methylviol*
gut bei *Eosinroth*, *Säurefuchsin*, *Fuchsin*, *Methylviolett 2*
sicher bei *Biebricher Roth*, *Indulinblau*, *Methylenblau*.

L. Mathieu und J. Morfaux[1]) haben ein Verfah
gegeben zum Nachweise von *Fuchsin* und anderen *Th*
stoffen im Weine. Die erforderlichen Apparate und Rea
haben Sie in einem tragbaren Kästchen vereinigt, welch
Name „*Phanofuchsin*" beigelegt wurde. Das Verfahren
darin, dafs man in den Wein ein Büschel reiner Seide ei
welches zuvor in $^1/_{10}$ Salpetersäure gebadet worden war.
fünf Minuten wird die Seide in Wasser gebracht, welchem
Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Bl
hinzugesetzt sind. Bei Vorliegen natürlicher Weine geht di
in Grün über, während in Anwesenheit von Theerfarben
bungen der letzteren erhalten bleiben.

P. Cazeneuve[2]) hat Versuche angestellt über den
der Zeit auf die *Theerfarbstoffe*, welche dem *Weine* zu
werden.

Nach T. Nakahama[3]) eignet sich Brechweinstein se
Nachweise des *Heidelbeerfarbstoffes* im *Rothwein*.

Um *Cochenille* im *Weine* aufzufinden, soll man[4]) die
Soda versetzen, wobei derselbe grau bis lila gefärbt wird,
Farbe er auch beim Sieden behält. Läfst man nun ein Stü
mit essigsaurer Thonerde gebeizter Seide 20 Stunden
Flüssigkeit und erhitzt auf 100°, so wird die Seide wei
und ändert ihre Farbe bei Zusatz von essigsaurem Kupfe
wenn kein *Fuchsin* vorliegt. Wird sodann die Seide i
Chlorzinklösung auf 100° erhitzt, mit Sodalösung gewasch

---

1) Chem. Centr. 1889b, 616 (Ausz.). — 2) Zeitschr. anal. Che
641 (Ausz.). — 3) Daselbst, S. 635 (Ausz.). — 4) Chem. Centr. 18
(Ausz.).

net, so wird sie purpurfarbig, während sie bei Vorliegen
Veine sich graublau färbt.

Carpenè[1]) machte Mittheilungen über die Zusammen-
der *rohen Weinsteine* und *Weinhefen* aus verschiedenen
en Italiens und über neue Methoden zur Analyse derselben.
immt in den Mustern die *Schwefelsäure*, die freien Säuren,
sphorsäure, das *saure weinsaure Kalium*, das *weinsaure*
und das Wasser. Was die Schwefelsäurebestimmung
, so stellt man durch Fällung mit Chlorbaryum getrennt
halt an *Sulfaten* fest, welche sich in alkoholhaltigem
und in heißer Salzsäure lösen. Zur Ermittelung des
s an freien Säuren trocknet man 5 g Weinstein bei 110°
Gewichtsconstanz, behandelt den Rückstand mit 50 ccm
asserfreien und neutralen Gemisches aus gleichen Theilen
und Aether, filtrirt, verdünnt 20 ccm mit ebenso viel
und titrirt mit Kalilauge in Gegenwart von Phenolphtaleïn.
ultat wird auf Weinsäure ausgerechnet. Die Bestimmung
sphorsäure geschieht, in Abwesenheit von Eisen und Alumi-
elche gewöhnlich fehlen, in folgender Weise. 5 g Weinstein
in einer Platinschale verkohlt, mit Salzsäure und einigen
einer concentrirten Chlorcalciumlösung ausgezogen, um
rat leicht ammoniakalisch zu machen. Das ausfallende
umphosphat wird gewaschen, getrocknet, geglüht und ge-
Wenn Eisen und Aluminium zugegen sind, so wird das
schene phosphorsaure Calcium in heißer verdünnter Salz-
elöst, das Volum des Filtrates gemessen, welches 60 ccm
berschreiten soll, ein genau gewogenes Gewicht reiner
ure (0,3 bis 1 g) hinzugefügt, ein gemessenes Volum der
eit auf dem Wasserbade bis zur völligen Verjagung der
re erhitzt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung
ccm gebracht. Diese Lösung titrirt man acidimetrisch,
e Acidität der zugesetzten Weinsäure ab und rechnet den
s Alkaliverbrauches auf Phosphorsäure aus. Die zugesetzte
ure soll die Rückbildung von phosphorsaurem Calcium

---

[1]) az. sperim. agrar. ital. 17, 205 (Ausz.).

verhüten. Behufs der Bestimmung des sauren weinsauren
behandelt man 5 g des Weinsteins mit soviel siedendem
dafs das Totalvolum 500 ccm beträgt, filtrirt und ti
Filtrat acidimetrisch. Die Alkalilösungen werden mit abg
Mengen reinen Ditartrats titrirt. Wenn die Lösung gefär
soll man sie vor der Titrirung über Thierkohle filtriren, v
erste Antheil des Filtrates zu verwerfen ist, da die Koh
Weinstein zurückhält. Wenn der obige Alkohol-Aetheraus
Säuren enthielt, so berechnet man diese auf Weinstein
sie von dem soeben gefundenen Gehalte an saurem we
Kalium ab. Das weinsaure Calcium ($+ 4H_2O$) wird
Menge des nicht als saures Kaliumsalz vorhandenen Th
Weinsäure berechnet. Der Wassergehalt ergiebt sich durc
nen von 5 g Weinstein bei 110° bis zum constanten Gewic
Bestimmung der gesammten Weinsäure zieht man 5 g Sub
10 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser in der Hitze aus, b
Ganze auf 300 ccm, entfärbt erforderlichen Falles mit Th
und filtrirt. Vom Filtrate verdampft man 10 ccm unte
einiger Tropfen einer concentrirten Lösung von Chlorcal
Trockene, verjagt völlig die Salzsäure, nimmt mit Wa
verdünnt auf 50 ccm und titrirt acidimetrisch. Die Al
wird hierfür auf eine abgewogene Menge reiner, trocken
säure eingestellt. Die gefundene Acidität entspricht
sammten Weinsäure und der Phosphorsäure, welche le
Abzug zu bringen ist. — Derselbe hat nach dieser
59 *Fafsweinsteine*, 31 Weinhefen und 22 *Tresterweinst*
verschiedenen Theilen Italiens untersucht.

G. Holzner[1]) schrieb über die Berechnung des u
lichen *Extractgehaltes* der *Bierwürze* aus den Gehalten de
an Extract und Alkohol.

R. A. Cripps[2]) gab eine Vorschrift zur Prüfung de
tischen Werthes der *Malzextracte*.

Windisch[3]) überschichtet zur Vornahme der Jod

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 430 (Ausz.). — [2]) Pharm. J. T
20, 481. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 550 (Ausz.).

n und *Würzen* die Flüssigkeit mit einer verdünnten Jod-
g (0,5 g Jod und 1 g Jodkalium in 200 ccm Wasser). Wenn
terstoffe zugegen sind, so tritt an der Berührungsfläche ein
othbrauner oder violetter Ring auf. Man kann auch um-
teln und Jodlösung bis zur bleibenden Färbung zufügen,
kleistertrübe Biere und Würzen eine dunkelrothe bis
te Farbe zeigen, während kleisterfreie Flüssigkeiten einen
elbe spielenden Farbenton annehmen. Wenn die Würzen
el sind, so versetzt man mit 3 bis 4 Vol. Alkohol, giefst
Niederschlage ab, schüttelt diesen mehrmals mit Alkohol
löst ihn darauf in Wasser und prüft die Lösung, welche
arblos ist, mit Jod. Alkoholische Jodlösung darf nicht zur
ndung kommen.

3ruylants[1]) verfährt in folgender Weise zum Nachweise
Saccharin im *Bier*. Man neutralisirt einen Liter Bier mit
dampft zur Syrupconsistenz ein, schüttelt mit 3 bis 4 Vol.
em Alkohol kräftig durch und filtrirt nach einigen Stunden.
Filtrat wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst,
25 bis 150 ccm verdünnt, mit Phosphorsäure stark an-
ert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug ent-
das Saccharin, welches am Geschmacke und durch Ueber-
a in Salicylsäure beim Schmelzen mit Aetzkali erkannt wird.
das Bier Salicylsäure enthält, so wird der Verdampfungs-
tand der ätherischen Lösung in Wasser gelöst, mit Soda
alisirt und mit Quecksilbernitrat versetzt, wodurch Queck-
saccharinat gefällt wird. Dieses erhitzt man mit 2 Thln.
cin zum Schmelzen, versetzt mit concentrirter Schwefelsäure
erwärmt. Es bilden sich hierbei verschiedene Farben, die
elze schäumt und verharzt unter Entwickelung schwefliger
. Nach dem Erkalten wird in wenig Wasser gelöst und
Alkali übersättigt: danach ergiebt sich eine tief braune
gkeit mit grüner Fluorescenz. Letztere wird noch auffälliger
starken Verdünnen mit Wasser.

. Jolles[2]) hat in einem *Essig* von 3,6 Proc. scheinbarem

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 299 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 944 (Ausz.).

Essigsäuregehalt 0,63 Proc. *Weinsäure* angetroffen, welc
Verbesserung des Geschmackes dienen sollte. Um eine d
Verfälschung zu erkennen, soll man die Gelbfärbung verv
welche eine einprocentige Lösung von Eisenchlorid noch i
Lösung von 0,1 mg Weinsäure in 100 ccm Wasser bewirk
verdünnt 1 ccm des zu untersuchenden Essigs auf eine
und versetzt 10 ccm davon mit 2 ccm der einprocentigen
chloridlösung. Essigsäure reagirt nur dann auf die Eisen
wenn sie 10procentig oder stärker ist. Zur quantitativ
stimmung der Weinsäure in einem Essig füllt man 5 c
letzteren zu einem Liter auf und bringt, je nach der Stä
Essigs, 5, 10, 15, 20 ccm der Flüssigkeit in enge Cylinder,
die Schicht 18 bis 20 cm hoch ist, fügt darauf 2 ccm der
chloridlösung hinzu und beobachtet den Farbenton, welch
mit dem von Weinsäurelösungen bekannten Gehaltes du
Eisenlösung hervorgebrachten vergleicht. Nach Feststellu
Gehaltes an Weinsäure läſst sich die vorhandene Menge
säure aus der Acidität des Essigs berechnen. Gefärbte
müssen vor der Untersuchung entfärbt werden.

A. Hilger's[1]) Methode zur Bestimmung der *Minera*
speciell der *Salz-* und *Schwefelsäure* im *Essig* beruht auf
dem Princip. Wenn reine, verdünnte Essigsäure unter
dung von neutralem Lackmuspapier mit Normalkalilauge n
sirt, die Flüssigkeit sodann auf ein kleines Volum verdam
mit etwas Methylviolett versetzt wird, so geht auf Zus
Normalschwefelsäure in der Wärme (bei 60 bis 70°) die
erst dann in Blau bis Grün über, wenn alles Natriu
zersetzt ist, d. h. wenn eine dem verbrauchten Alkal
äquivalente Menge Säure angewandt worden ist. Dageg
dieser Farbenwechsel bereits früher eintreten, wenn de
freie Mineralsäuren enthält. Hat sich nun in einem Es
Methylviolett die Gegenwart freier Mineralsäuren erwie
verfährt man zu deren Bestimmung in folgender Weise.

---

1) Ber. (Ausz.) 1889, 352; Chem. Centr. 1889a, 231 (Ausz.);
angew. Chem. 1889, 24 (Ausz.).

Essigs neutralisirt man unter Anwendung von Lackmuspapier Normalalkalilauge, dampft die Flüssigkeit auf $^1/_{10}$ Volum ein, Methylviolett hinzu, verdünnt auf etwa 3 bis 4 ccm und rt in der Wärme mit Normalschwefelsäure bis zu jenem benwechsel. Aus dem Minderverbrauche der letzteren gegen- r der erforderlich gewesenen Normallauge ergiebt sich der alt des Essigs an freien Mineralsäuren.

H. v. Törring[1]) hat ein Verfahren zur Bestimmung des *cerins* in der *Branntweinschlempe* angegeben, bei welchem Wesentliche ist, dafs das isolirte Glycerin im Vacuum destil- wird.

C. Windisch[2]) berichtete über Methoden zum Nachweis zur Bestimmung des *Fuselöls* im *Trinkbranntwein* in Er- zung der Abhandlung von Sell[3]) über denselben Gegen- d.

H. Bornträger[4]) gab Eigenschaften und Reactionen der tigsten unangenehm riechenden *Verunreinigungen* des *Handels- itus* an, nämlich des *Acetaldehyds*, des *Acetals* und des *Amyl- hols (Fuselöls)*, und zwar für die reinen Körper und für kere Lösungen derselben in Spiritus. Es folgt alsdann die abe, wie man einen Spiritus auf obige Körper zu prüfen habe.

Derselbe[5]) lieferte weitere Beiträge zur Kenntnifs der im *itus* vorhandenen Verbindungen.

J. Traube[6]) veröffentlichte eine ausgedehnte Abhandlung über Untersuchung des *Spiritus* und der *alkoholischen Getränke*, esondere über das *Vaporimeter* im Dienste der Analyse des itus und der *Spiritusindustrie*. — Zunächst bespricht Er die immung des *Fuselöles* im Spiritus mit Hülfe Seines[7]) jetzt Ihm abgeänderten *Capillarimeters*. — Sodann folgen Be- kungen zur *stalagmometrischen Methode*[8]), sowie zur Ab- idung der im Spiritus enthaltenen *Unreinheiten* durch gewisse

) Landw. Vers.-Stat. 36, 29; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 110 (Ausz.); chr. anal. Chem. 1889, 363 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889b, 207 .); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 426 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1888, 2607. Zeitschr. anal. Chem. 1889, 60. — [5]) Daselbst, S. 670. — [6]) Daselbst, . — [7]) JB. f. 1886, 118, 1960. — [8]) JB. f. 1887, 2492.

Salzlösungen [1]). Wenn es sich um die Bestimmung von *Alkohol* oder *Essigsäure* handelt [2]), so verwendet man am besten, statt des modificirten *Stalagmometers*, eine etwas abweichende Form desselben. Während Derselbe früher angerathen hatte, die Abscheidung von Fuselöl und anderen Unreinheiten durch schwefelsaures Ammonium zu bewirken, findet Er jetzt zu diesem Zwecke *kohlensaures Kalium* als geeigneter. Man verdünnt am besten den zu untersuchenden *Branntwein* u. s. w. auf einen Alkoholgehalt von etwa 16 bis 18 Volumprocent, erwärmt auf 65° und schüttelt in einem Cylinder mit enger Oeffnung so lange mit Potasche (etwa 330 g per Liter), bis sich eben eine Schicht an der Oberfläche ablagert. Letztere wird abgehebert, während man in der unteren Schicht, bei genaueren Analysen, abermals mit etwas Potasche oder besser mit 60procentigem Alkohol, welcher 6 bis 8 Proc. davon enthält, eine neue Schichtenbildung hervorruft, welche Operation event. nochmals zu wiederholen ist. — Weiter machte Traube Bemerkungen zur Röse'schen [3]) Methode der Bestimmung des Fuselöles, welcher gegenüber Er Sein stalagmometrisches und Sein capillarimetrisches Verfahren als überlegen hinstellt. Nur letztere gestatten die Bestimmung der *Nachlaufproducte*, d. i. des eigentlichen Fuselöls. Die *ätherischen Oele* üben bei den capillarimetrischen Methoden keinen gröfseren Einflufs aus als bei dem Verfahren von Röse. Auch die neben dem eigentlichen Fuselöle im Spiritus in Betracht kommenden Unreinheiten, wie namentlich die *Vorlaufproducte*, sowie auch die *Extractivstoffe*, beeinflussen nicht oder kaum die Capillaritätsconstante, wodurch sich das Fuselöl von allen sonstigen in Betracht kommenden Unreinheiten unterscheiden läfst. Die Röse'sche Methode zur Bestimmung des Fuselöls im Spiritus giebt gute Resultate, wenn keine anderweitigen Unreinheiten zugegen sind. Ein Zusatz von *Aldehyd* übt bei der capillarimetrischen und bei der stalagmometrischen Methode kaum einen Einflufs aus, ebensowenig ein Gehalt des Spiritus an Vorlaufproducten, wohingegen die Röse'sche Methode in beiden Fällen ungenaue Resul-

[1]) JB. f. 1887, 160. — [2]) Daselbst, S. 2492. — [3]) JB. f. 1886, 1959.

tate liefert, und zwar zu hohe. Handelt es sich nun um eine Bestimmung der gesammten Unreinheiten im käuflichen Spiritus, so leistet das Verfahren von Röse wichtige Dienste, obschon die Genauigkeit der Resultate darunter leidet, dafs die verschiedenen Unreinheiten, namentlich des Vor- und Nachlaufes, auf die Ausdehnung der Chloroformschicht nicht in gleichem Mafse einwirken. Für die Untersuchung sehr feiner *Alkoholsorten* sind sowohl die capillarimetrische und die stalagmometrische Methode, als auch diejenige von Röse unbrauchbar, und dienen hier am besten die qualitativen Reactionen (siehe weiter unten). Wenn es sich jedoch, wie bei der Untersuchung der *Branntweine* und *Liqueure*, um eine Unterscheidung des eigentlichen Fuselöls von den übrigen Unreinheiten (Vorlauf oder sonstigen *ätherisch-aromatischen Stoffen*) handelt, so empfehlen sich die capillarimetrischen Methoden. — Weiter berichtete Derselbe über eine vaporimetrische Methode zur Bestimmung des Vorlaufs und des *Fuselöls*, sowie über die Bedeutung des *Vaporimeters* für die Spiritusindustrie. Während die capillarimetrische und die stalagmometrische Methode gestatten, die geringsten Mengen Nachlaufproducte im Spiritus quantitativ zu bestimmen, fehlte seither ein genaues Verfahren, um, unabhängig vom Nachlaufe, die Menge der Vorlaufproducte zu ermitteln, welches immerhin für die Spiritusindustrie von grofser Wichtigkeit wäre. Die von Demselben zur Erreichung dieses Zweckes vorgeschlagene Methode beruht auf folgenden Thatsachen. Der Vorlauf besteht zu etwa 80 Proc. aus *Acetaldehyd*, während die Siedepunkte der meisten übrigen Bestandtheile zwischen denjenigen dieses Aldehydes und des Aethylalkohols liegen. Es war somit an die Verwendung des Vaporimeters zur Bestimmung der Vorlaufstoffe zu denken. Auf Grund der in dieser Richtung angestellten Versuche kam Derselbe zu den nachstehenden Schlüssen. Bei allen Concentrationen des wässerigen Alkohols erhöhen die Vorlaufsproducte die Dampfspannung der betreffenden Flüssigkeiten. Bei den höheren Concentrationen bis unterhalb 20 Vol.-Proc. an Alkohol wirken die Nachlaufproducte erniedrigend auf die Dampfspannung des Spiritus ein. Bei einer Concentration zwischen 20 und

15 Vol.-Proc. üben die Nachlaufproducte keinen Ein
die Dampfspannung des Spiritus aus und bei noch ni
Alkoholgehalten wirken die Nachlaufproducte gleich d
laufe erhöhend. Die durch die Vor- und Nachlau
bedingte Erhöhung beziehungsweise Erniedrigung der Da
nung ist für alle Concentrationen sehr annähernd proporti
Gehalte an gelöster Substanz. Im hochgrädigen Spiritus
die verschiedenen Arten von Fuselöl einen annähernd
Einflufs auf die Dampfspannung hervor. Bei allen C
tionen ist der Einflufs der Fuselöle weit geringer als
entsprechend grofser Mengen Aldehyd. Aus obiger
sind die folgenden, für die analytische Praxis wichtigen
zu ziehen. In einem Spiritus, welcher nur Vorlauf
Nachlauf enthält, kann bei einem Alkoholgehalte vo
100 Vol.-Proc. noch die Gegenwart von $^1/_{10000}$ auf *Alc*
rechnetem Vorlauf, sowie von $^1/_{1000}$ Fuselöl festgestellt
In einem Spiritus, welcher gleichzeitig Vor- und Nach
hält, kann man aus der bei einer Concentration von etwa
Proc. beobachteten Erhöhung der Dampfspannung Schlüs
auf die Höhe des Vorlaufgehaltes des Spiritus, da die in
kommenden Mengen Nachlauf bei dieser Concentratio
Einflufs auf die Dampfspannung ausüben. Auch bei den
Concentrationen läfst sich noch bis zu $^1/_{10000}$ Aldehyd
Durch Vergleichung der bei den beiden obigen Concen
erhaltenen Werthe kann man für jeden Spiritus — a
Hülfe des Vaporimeters — annähernd quantitativ Vor- u
lauf getrennt bestimmen. Nach Demselben empfiehlt sic
lauf enthaltendem Spiritus, nachdem der Alkoholgehalt a
Proc. gebracht worden ist, die Bestimmung des Nachl
dem Capillarimeter oder mit dem Stalagmometer. Man
darauf den Vorlauf mit dem Vaporimeter in der n
Flüssigkeit. Die im *Weine* und in *Liqueuren* enthaltener
ätherischer Oele scheinen, wenigstens nach der Destill
Aetzkali, keinen wesentlichen Einflufs auf die Dampfs
auszuüben. — Zum Schlusse machte Derselbe Bemerkun
die Untersuchung des Spiritus des Handels. Zum qu

reise von *Aldehyd* empfiehlt Er die Reaction von Windisch [1]) ı-*Phenylendiamin*chlorhydrat. Nach Windisch soll man oncentrirte wässerige Lösung dieses Salzes in einer Porcellan- mit dem zu untersuchenden Spiritus überschichten. Das ten einer Braunfärbung an der Berührungsstelle würde auf egenwart von Aldehyd deuten. Traube findet nun, dafs ıftreten der Braunfärbung nicht für Aldehyd charakteristisch ıdem auch andere Bestandtheile des Vorlaufes dieselbe be- ı. Dagegen ist für die geringsten Mengen von Aldehyd hön grüne Fluorescenz charakteristisch, welche alkoholische gen von selbst nur $^1/_{10000}$ Aldehyd noch deutlich zeigen, man in einem Reagircylinder einige Cubikcentimeter Spiritus ner Messerspitze voll salzsaurem m-Phenylendiamin eine bis Stunden stehen läfst. Findet man unter diesen Verhält- nur eine Braunfärbung, ohne allmählich auftretende scenz, so liegen keine aldehydhaltigen Verunreinigungen des ıs vor.

chumacher-Kopp [2]) erörtert die zur Untersuchung der *tweine* vorgeschlagenen Methoden, von welchen Er eine Zahl als unbrauchbar bezeichnet. Es giebt *Kirschwasser*, s mit Guajakharz keine Blausäurereaction liefert, selbst nach Zusatz von Kupfer. Was die Proben des *Aroma's* an- so ist es unrichtig, dafs mit *Essenzen* bereiteter *Cognac Rum* (10 ccm) durch concentrirte Schwefelsäure (4 ccm) in 48 Stunden ihr Aroma einbüfsen sollen. Das Aufsaugen- durch Chlorcalcium bietet keine Vortheile zur Erkennung roma's. Auch ist es nicht immer wahr, dafs mit einigen n Aetznatron eingedampfte Branntweine auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die charakteristischen *Aether-* entwickeln. Bei Kunstgemischen treten dabei die Aether el deutlicher hervor als bei reinen Branntweinen. Die wart von *Ameisensäure* beweist nicht die Echtheit des Die *Eiweifsproben* auf *Caramel* sind unbrauchbar, da *in* nicht immer den *Farbstoff* echter Branntweine ausfällt.

JB. f. 1887, 2640. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 466.

Branntweine reagiren in der Regel sauer. Auch die Destillate aus echtem Cognac können sauer sein. Die Prüfung auf *Nitrobenzol* mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, wobei echtes Kirschwasser sein Aroma fast völlig verlieren soll, Nitrobenzol enthaltendes aber nicht, ist unrichtig. Desgleichen ist die Angabe falsch, dafs Eisenchlorid *Façon-Cognac* und *Façon-Rum* nicht färbe, sondern nur die echten Producte. Dagegen kann man Folgendes behaupten. Die auf Essigsäure berechnete *Acidität* schwankt zwischen 0,18 bis 1,6 g per Liter. Ein viel höherer *Kalkgehalt* als 0,010 g per Liter weist auf *Wasserzusatz* hin, wie auch eine Reaction auf *Salpetersäure* mit Diphenylamin. Die Gegenwart von *Ammoniak* deutet auf die Verwendung verdorbener Maische hin (Ammoniak wird gelegentlich auch dem Cognac zugesetzt! *B.*). Der *Kupfergehalt* soll nicht so grofs sein, dafs 15 ccm Branntwein, nach Zusatz des gleichen Volums Wasser, mit einer verdünnten Lösung von Ferrocyankalium sofort oder nach dem Stehen einen rothbraunen Niederschlag geben.

H. Richter[1]) machte Angaben über die Analyse des *Rums*. Zur Bestimmung der *Aetherarten* erhitzt man unter Druck 25 ccm des Destillates mit 10 ccm Normalkalilauge zwei Stunden lang auf 100°, zersetzt in der eingedampften Flüssigkeit die Kalisalze durch Normalschwefelsäure und titrirt zurück. Behufs der Bestimmung des *Invertzuckers* sind zuvor die störenden Substanzen durch Bleiessig zu entfernen. Die Bestimmung geschieht mit Fehling'scher Lösung auf gewichtsanalytischem Wege. Eine Prüfung darauf, ob echter oder verfälschter Rum vorliegt, geschieht mit concentrirter Schwefelsäure (3 ccm auf 10 ccm Rum). *Echter Rum* behält dabei den specifischen Geruch, während nachgeahmter (*Façonrum*) sein Aroma verliert. Eine Färbung mit *Zuckercouleur* wird durch den Nachweis unveränderter *Saccharose* erkannt. Die tief schwarze Färbung mit Eisenchlorid tritt bei Façonrum meistens nicht auf. *Künstlicher* Rum reagirt nach längerem Aufbewahren viel saurer als echter. Ersterer ist höchst selten frei von *Fuselöl*. Die *Ameisensäure* im echten *Jamaica*-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 943 (Ausz.).

rum wird in der mit Alkali eingedampften Flüssigkeit durch Destilliren mit Schwefelsäure und Prüfen des Destillates mit Silbernitrat aufgefunden. — Derselbe hat ferner in vier Rumsorten des Handels das *specifische Gewicht*, die Gehalte an *Alkohol*, *Extract*, *Asche*, *Wasser* und *Invertzucker* bestimmt.

P. Cazeneuve [1]) berichtete über die Anwendung des übermangansauren Kaliums zum Nachweise der Unreinheit des *Alkohols*.

Die Bestimmungen über die Denaturirung des *Branntweins* für das Deutsche Reich vom 21. Juni 1888 enthält der Jahrgang 1889 der Zeitschrift für analytische Chemie [2]).

Apparate.

A. Beutell [3]) hat einige neue *Laboratoriumsapparate* angegeben, nämlich einen *Lufttrockenschrank*, ein *Glühgestell* und einen *Bürettenschwimmer*. Ersterer kann auf 70 bis 200° erhitzt werden und ist so eingerichtet, dafs die Temperatur im Inneren überall die nämliche ist, und dafs die Luft daselbst sich fortwährend erneuert, wodurch das Trocknen sehr rasch vor sich geht. Der Schrank enthält zwei Abtheilungen, welche sich gleichzeitig auf verschiedene Temperaturen erhitzen lassen. Das erwähnte Glühgestell trägt Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulirung, welche hoch und nieder schraubbar sind. Der neue Bürettenschwimmer ist nicht von cylindrischer Form, er steht in der Flüssigkeit stets völlig vertical und sein Durchmesser kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken.

Eine *Präcisionswage* [4]) (Patent Ruprecht) ist beschrieben worden.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 700. — [2]) S. 33 bis 38 des besonderen Abschnittes „Amtliche Verordnungen und Erlasse". — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 6. — [4]) Dingl. pol. J. 271, 387 (Ausz.).

F. Heerwagen[1]) beschrieb ein *Tropfglas* für *Queck*

J. W. Brühl[2]) hat einen *Apparat* beschrieben zum *A*
unter Abschlufs von Luft und Feuchtigkeit, um Kör
Lösungen auskrystallisiren zu lassen.

Kruysse[3]) hat einen *Dialysator* für pharmaceutische
angegeben, welcher z. B. gute Dienste leistet für die He
der „*solutio albuminatis ferrici*". Man arbeitet mit strö
Wasser, grofser dialysirender Fläche und dünner Schich
dialysirenden Flüssigkeit, so dafs die Dialyse schnell verlä
verhältnifsmäfsig wenig Wasser verbraucht wird.

A. König[4]) hat sich ein neues *Differentialmanomete*
tiren lassen.

T. H. Easterfield[5]) hat den *Apparat* von Hofma
Bestimmung von *Dampfdichten* vervollständigt.

J. J. Boguski und L. Natanson[6]) haben ein *Barom*
elektrischer Contactablesung angegeben.

P. N. Raikow[7]) machte Mittheilungen über ein
Barometer.

F. C. G. Müller[8]) beschrieb ein neues *Barometer* m
thermometer.

Bestimmungen für die Prüfung und Beglaubigung von
metern im Deutschen Reiche, welche die physikalisch-te
Reichsanstalt am 9. October 1888 erlassen hat, sind im J
1889 der Zeitschrift für analytische Chemie[9]) enthalten.

F. Allihn[10]) machte Angaben über das Ansteigen
punktes bei Quecksilber-*Thermometern* aus Jenaïschem Nor

G. Christ[11]) ersann einen *Heifsluftmotor* mit Spiritus
für Laboratoriumszwecke.

W. Kochs und M. Wolz[12]) haben eine neue *Mikr*
lampe construirt.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 210 (Ausz.); Ann. Phys. Beibl. 13, 741. –
1889, 236. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 8 (Ausz.). — [4]) Chem. Ze
1158. — [5]) Chem. News 60, 250. — [6]) Ann. Phys. [2] 36, 761. —
Zeitg. 1889, 759. — [8]) Ann. Phys. [2] 36, 763. — [9]) S. 27 bis 3
sonderen Abschnittes „Amtliche Verordnungen und Erlasse". — [10])
anal. Chem. 1889, 435. — [11]) Chem. Centr. 1889b, 1009 (Ausz.). — [12])
anal. Chem. 1889, 331 (Ausz.).

Th. W. Engelmann[1]) hat ein *Mikrospectrometer* be-
ebben.
K. Krüfs[2]) construirte ein automatisch wirkendes *Spectroskop*
festem Beobachtungsfernrohr.
A. Jolles[3]) ersann ein *Colorimeter*.
Steeg und Reuter[4]) haben den *Polarisationsapparat* zur
analyse von W. Steeg[5]) verbessert.
H. Wild[6]) hat ein *Polarisationsphotometer* construirt.
E. Stroschein[7]) hat eine leicht anzufertigende *Ventilspritz-
e* angegeben.
F. M. Haldemann[8]) beschrieb eine *Spritzflasche* für Ammo-

S. Neumann[9]) beschrieb eine neue *Zange* für Laboratorien.
O. Knöfler[10]) benutzt zur Ausfällung weifser Niederschläge,
ie in Porcellanschalen erzeugt zu werden pflegen, *Schalen*
dunkler Innenseite.
L. M. Dennis[11]) beschrieb eine *Säurepumpe* für Laboratorien,
deren Hülfe man Säuren aus einer Flasche in ein anderes
s hinüberdrücken kann.
J. Joly[12]) beschrieb unter dem Namen *Meldometer* eine Vor-
ung zur annähernden Bestimmung von *Schmelz-* und *Siede-
ten* unter Anwendung sehr kleiner Substanzmengen.
E. C. Holton[13]) hat eine *Rührvorrichtung* für *Schmelzpunkts-
mmungen* ausgedacht.
Holde[14]) empfiehlt einen *Apparat* zur Bestimmung des *Ent-
nungspunktes* von *Mineralschmierölen*.
N. v. Klobukow[15]) stellte einen *Apparat* für *kryoskopische
rsuchungen* zusammen.

Zeitschr. anal. Chem. 1889, 330 (Ausz.). — [2]) Ann. Phys. Beibl. 13,
— [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 365. — [4]) Zeitschr. anal. Chem.
332 (Ausz.). — [5]) Vgl. bei Neubauer, JB. f. 1877, 1096. — [6]) Petersb.
Bull. [2] 1, 5; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 341 (Ausz.). — [7]) Chem.
1889, 464. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 337 (Ausz.). — [9]) Chem.
1889a, 769 (Ausz.); Ann. Phys. Beibl. 13, 741. — [10]) Zeitschr. anal.
1889, 672. — [11]) Am. Chem. J. 11, 218. — [12]) Chem. Soc. Ind. J. 8,
usz.). — [13]) Am. Chem. J. 11, 216. — [14]) Zeitschr. angew. Chem.
433 (Ausz.). — [15]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 10.

G. C. Stone[1]) hat eine *Vorrichtung* beschrieben zu
zeitigen Verbindung mehrerer *Filter* mit der Saugpump

V. Hölbling[2]) empfahl einen neuen *Filtrirapparat*

A. Burgemeister[3]) beschrieb eine *Filtrirglocke.*

F. Rafsmus[4]) hat ein *Probirfilter* für *Zuckersäfte* a

R. A. Fessenden[5]) schrieb über eine *Vorrich*
schnellen Filtration.

C. R. Gyzander[6]) hat die vorstehende *Vorrich*
schnellen Filtration abgeändert. Das System gestattet
sehr schnelles Trocknen von *Niederschlägen* auf Filtern.

C. Reinhardt[7]) hat ein *Trocken-* und *Wägeglas* fü
filter angegeben, bei dessen Anwendung die Filter ihre
beibehalten.

R. Weifs[8]) hat den *Apparat* von Procter[9]) zur
des *Tannins* durch Hautpulver verbessert.

L. Schreiner[10]) hat eine neue Form des *Hautfilter*
Absorption von *Gerbstoffen* beschrieben. — B. Weifs[11])
dasselbe im Allgemeinen.

E. Büchner[12]) hat den Hirsch'schen[13]) *Trichter*
abgeändert, indem Er daran ein seitliches Saugrohr a
Aufserdem hat Er auch ein *Filtrirsieb* mit unterstehende
angegeben, welches mit der Luftpumpe in Verbindun
werden kann.

F. Heerwagen[15]) hat *Elektroden* mit Quecksilberco
Glasgefäfse beschrieben.

M. Kugel[16]) hat sich ein *Kohle-Zink-Element* p
lassen, bei welchem die Lösung des Bromides oder
eines Leichtmetalles als Erregungsflüssigkeit und freies
Depolarisationsmittel dient.

---

1) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 685 (Ausz.). — 2) Daselbst,
3) Daselbst, S. 677. — 4) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 524 (
5) Chem. News 60, 102. — 6) Daselbst, S. 167. — 7) Zeitschr. ang
1889, 61. — 8) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 111 (Ausz.). — 9) J
2448. — 10) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 718 (Ausz.). — 11) Dasel
(Ausz.). — 12) Chem. Zeitg. 1889, 94. — 13) Daselbst 1888, 340; ni
JB. übergegangen. — 14) Daselbst. S. 1277; nicht in den JB. überge
15) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 689 (Ausz.). — 16) Ber. (Ausz.) 1889, 72 (

B. Nebel[1]) beschrieb eine *Vorrichtung* zur Gewinnung von *krystallisirtem Kupfer* auf galvanischem Wege.

N. v. Klobukow[2]) machte Mittheilungen über neue *Apparate* für *elektrochemische Untersuchungen.*

L. C. Levoir[3]) hat einen *Apparat* beschrieben zur *elektrolytischen Bestimmung* von Metallen.

W. Láska[4]) hat ein neues *Aräometer* construirt.

A. Gawalovski[5]) hat ein *Aräometer* mit bequem ablesbarer Thermometerscala construirt.

J. J. Hicks[6]) hat eine *Vorrichtung* zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von *Flüssigkeiten* angegeben.

Bailhache und Commelin[7]) haben einen *Apparat* beschrieben zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von *Früchten, Kartoffeln, Topinambur*, sowie von anderen *Knollen* und von *Wurzeln.*

E. R. Squibb[8]) gab ein *Pyknometer* zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von *Flüssigkeiten* an. Als Normaltemperatur empfiehlt Er 25°. Das Instrument ist aber so eingerichtet, dafs man auch bei anderen Temperaturen Beobachtungen ausführen kann.

C. J. H. Warden[9]) gab ein *Pyknometer* an zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* von *Flüssigkeiten* in den Tropen.

O. Knöfler[10]) hat Seinen[11]) *Titrirapparat* verbessert. Die Bürette trägt nur Glashähne, kann somit auch für Lösungen von Permanganat Verwendung finden.

A. Gawalovski[12]) gab einen *Probestecher* an zur Entnahme von halbflüssigen und festen Stoffen aus *Fässern.*

N. Wolff[13]) wendet als *Bürettenschwimmer* Paraffinscheibchen von 2 mm Dicke an, deren Durchmesser etwas kleiner ist, als derjenige der Bürette.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 659 (Ausz.). — [2]) J. pr. Chem. [2] 40, 121. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 63. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 7 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 84. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 310 (Patent). — [7]) Bull. soc. chim. [3] 2, 196. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 492 (Ausz.). — [9]) Chem. News 60, 236. — [10]) Chem. Zeitg. 1889, 561. — [11]) Daselbst 1888, 1142; nicht in den JB. übergegangen. — [12]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 86 (Ausz.). — [13]) Chem. Zeitg. 1889, 389.

G. P. Vanier[1]) hat einen *Apparat* zum Abmessen von *Flüssigkeiten* angegeben.

C. A. Crampton[2]) gab eine *Mefspipette* für die Polarisation der *Säfte* von *Rüben*, *Zuckerrohr* und *Sorghum* an.

E. Stroschein[3]) hat eine *Saug-* und *Mefsvorrichtung* für *Mefspipetten* geringen Inhaltes beschrieben.

F. Lux[4]) liefs sich eine *Mefsvorrichtung* für *Gase* und *Flüssigkeiten* patentiren.

G. Th. Gerlach[5]) hat ein *Vaporimeter* beschrieben zur Bestimmung der Spannkraft von Dämpfen bei 100°.

J. W. Brühl[6]) empfahl eine *Vorrichtung* zum *Sublimiren*.

H. Kronecker[7]) construirte eine *Quecksilberluftpumpe* zur Gewinnung von *Gasproben* für physiologisch-chemische Zwecke.

P. N. Raikow[8]) beschrieb einen *Vacuumregulator* für das Arbeiten an der *Saugpumpe*.

E. Valenta[9]) construirte einen *Apparat* zur *fractionirten Destillation* unter vermindertem Drucke.

H. Gautier[10]) beschrieb einen neuen *Apparat* zur *fractionirten Destillation im Vacuum*.

G. Kolbe[11]) ersann einen *Apparat* zur fractionirten *Destillation* unter vermindertem Drucke.

J. Lewkowitsch[12]) construirte einen *Apparat* zur *fractionirten Destillation* unter vermindertem Drucke.

J. W. Brühl[13]) gab einen *Apparat* an zur *fractionirten Destillation* im *Vacuum*.

Von L. A. Adrian[14]) wurden neue *Apparate* beschrieben zur *Concentration* namentlich *pharmaceutischer Extracte* im Vacuum.

---

1) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 683 (Ausz.). — 2) Chem. News 60, 55; Separatabdruck aus The Journal of Analitical Chemistry 3a, Januar 1889. — 3) Chem. Zeitg. 1889, 660. — 4) Daselbst, S. 799 (Pat. 47030). — 5) Chem. Centr. 1889b, 625 (Ausz.); Zeitschr. anal. Chem. 1889, 689 (Ausz.). — 6) Ber. 1889, 238. — 7) Chem. Centr. 1889b, 630 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 523 (Ausz.). — 8) Chem. Zeitg. 1889, 66. — 9) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 673. — 10) Bull. soc. chim. [3] 2, 675. — 11) Chem. Zeitg. 1889, 389. — 12) Chem. Soc. J. 55, 359. — 13) Ber. 1889, 3339. — 14) Bull. soc. chim. [2] 1, 228.

J. W. Leather [1]) und J. Hertkorn [2]) haben *Rückflufskühler* beschrieben, welche auch als *Destillationsapparate* dienen können, ohne dafs man die Lage des Kühlers zu ändern braucht.

J. Hertkorn [3]) machte Mittheilungen über einen selbstthätigen *Gasabschlufs* nach bestimmten Zeiträumen.

F. W. Watkin [4]) beschrieb einen *Gasmefsapparat*.

Greiner und Friedrichs [5]) verfertigten eine neue *Gasbürette*.

A. E. Dixon [6]) beschrieb einen *Trockenapparat* für *Verbrennungsröhren*.

J. E. Stead [7]) beschrieb *Apparate* zum Auffangen und Untersuchen von *Gasen*, ohne aber wesentlich Neues zu bringen.

J. Ruffle [8]) hat den *Apparat* von Orsat [9]) zur Analyse von *Gasgemischen* abgeändert.

J. Preufser [10]) hat ein *Absorptionsrohr* für *Wasser* bei Verbrennungen beschrieben, in welchem die Gase und Dämpfe zuerst durch concentrirte Schwefelsäure und dann über glasige Phosphorsäure streichen. Die Schwefelsäure wird je nach Bedarf erneuert.

W. Hankó [11]) hat Seinen [12]) *Apparat* zur Ausführung der Bestimmung des *Stickstoffs* nach Dumas etwas abgeändert.

E. Sehrwald [13]) empfahl einen *Apparat* für die Bestimmung des *Harnstoffs* mit unterbromigsaurem Natrium.

W. R. Dunstan und T. S. Dymond [14]) construirten einen *Apparat* zur Bestimmung der *organischen Nitrite (Salpetrigsäureäther)*, welche Sie mit Jodwasserstoff ausführen. Das nach der Gleichung: $2 HJ + 2 RNO_2 = 2 ROH + 2 NO + J_2$ in Freiheit gesetzte Jod wird mit Thiosulfatlösung titrirt. Bei der Analyse von *Aethyl-*, *Propyl-*, *Butyl-* und *Amylnitrit* wurden mit dieser Methode gute Resultate erhalten.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 81. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1220. — [3]) Daselbst, S. 1303. — [4]) Rep. Br. Assoc. 1888, 650. — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 561. — [6]) Chem. News 59, 308. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 176. — [8]) Daselbst, S. 3. — [9]) JB. f. 1876, 1048; f. 1880, 1240. — [10]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 322. — [11]) Daselbst, S. 105 (Ausz.). — [12]) JB. f. 1879, 1060. — [13]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 751 (Ausz.). — [14]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 741.

F. Stolba[1]) beschrieb einen *Apparat* zur Bestimm *Kohlensäure* aus dem Gewichtsverluste, einen *Träger* für *schlangen* bei *Destillationen* und ein *stehendes Absorption*

E. Sack[2]) hat eine neue Form des *Apparates* zur i Bestimmung der *Kohlensäure* (aus dem Gewichtsverlu gegeben.

S. Schiff[3]) gab einen neuen *Kaliapparat* an.

W. Hankó[4]) hat den Apparat von Mohr zur Bes der *Kohlensäure* in *Carbonaten* abgeändert, um ihm Stabilität zu verleihen.

C. de la Harpe und Fr. Reverdin's[5]) Vorschlag änderung des *Apparates* von Bunsen zur Bestimm *Manganhyperoxydes* und der *Chromate* ist auch im Französ erschienen.

Th. Breyer[7]) beschrieb einen *Apparat* zur Entw von *Gasen* mit continuirlichem Abfluſs der Abfallflüssigk

A. Burgemeister[8]) gab einen *Apparat* an zur Entw von *Gasen*.

A. C. Hertzog[9]) empfahl eine Vorrichtung zur En von *Gasentwickelungsapparaten*.

J. Thiele[10]) beschrieb einen sich selbst regelnden zur Entwickelung von *Gasen* aus Flüssigkeiten.

Pollak und Wilde[11]) haben Ihren[12]) *Apparat* zur co *Gasentwickelung* verbessert. Weiter gaben Sie einen (Thurm) an, um *Sauerstoff* von Flugstaub zu befreien.

E. Thompson[13]) gab einen einfachen Ersatz an Kipp'schen *Apparat* zur Entwickelung von *Gasen (Kohl Wasserstoff, Schwefelwasserstoff)*.

Pollak und Wilde[14]) berichteten über *Wasch*- bez weise *Trockenapparate* für *Gase*.

---

[1]) Separatabdruck aus den Sitzungsberichten der königl. bö Gesellsch. d. Wissenschaften. Mitgetheilt am 11. October 1889. – 1889, 1007. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 679. — [4]) Chem. Ze 358. — [5]) JB. f. 1888, 2615. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 1, 164. — [7]) anal. Chem. 1889, 438. — [8]) Daselbst, S. 676. — [9]) Daselbst, S. [10]) Ann. Chem. 253, 242. — [11]) Chem. Zeitg. 1889, 264. — [12]) JE 2615. — [13]) Chem. News 60, 228. — [14]) Chem. Zeitg. 1889, 1088.

F. A. Kühnlenz[1]) construirte einen *Wasch-* und *Absorptionsapparat* für *Gase.*

H. N. Warren[2]) hat einen *Apparat* zur Entwickelung *schwefliger Säure* durch Verbrennen von Schwefel ersonnen.

C. F. Göhring[3]) beschrieb eine *Vorrichtung* zur Entwickelung von *Sauerstoff* nach der von Ihm (Chem. Zeitg. 1888, 1659) bekannt gegebenen Methode aus *Wasserstoffhyperoxyd*[4]).

G. F. Graf[5]) erfand einen *Kohlensäureentwickler* mit selbstthätiger Druckregulirung.

A. Burgemeister[6]) construirte einen *Apparat* zur Entwickelung von *Schwefelwasserstoff.*

C. Schlarb[7]) construirte einen *Kühlapparat*, welcher sich namentlich für die Destillation flüchtiger Oele (*ätherische Oele*) mit Wasserdampf eignet.

C. Ch. Schlarb[8]) hat eine *Vorrichtung* zum *Trocknen* im Luftstrome beschrieben.

F. Bauer[9]) erfand einen automatischen *Apparat* zur Regulirung der *Kochdauer* von *Flüssigkeiten*, wenn mit Dampf erhitzt wird.

E. Sehrwald[10]) hat einen *Thermoregulator* für *Thermostaten* mit Wasserfällung angegeben, welcher gestattet, Temperaturen zwischen 40 und 60° genau einzuhalten.

K. Abel[11]) construirte einen neuen *Thermostat* und *Thermoregulator* zum sofortigen Einstellen und absoluten Constanthalten jeder beliebigen Temperatur, namentlich für die Züchtung von *Bacterien.*

R. Rosenlecher[12]) gab eine *Spirituslampe* für hohe Temperaturen an.

W. Luzi[13]) erfand eine *Vorrichtung* zum automatischen Ver-

---

1) Chem. Zeitg. 1889, 1307 (Pat. 48277); Zeitschr. anal. Chem. 1889, 608. — 2) Chem. News 59, 280. — 3) Chem. Zeitg. 1889, 660. — 4) Vgl. diesen JB., S. 345 f. — 5) Ber. (Ausz.) 1889, 153 (Pat. 45734). — 6) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 677. — 7) Chem. Zeitg. 1889, 2. — 8) Daselbst, S. 66. — 9) Daselbst, S. 432. — 10) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 335 (Ausz.). — 11) Chem. Centr. 1889b, 8 (Ausz.). — 12) Chem. Zeitg. 1889, 127. — 13) Chem. Centr. 1889b, 230.

löschenmachen eines Bunsenbrenners, auch nach Ablauf e
beliebigen Zeit.

M. Gröger[1]) beschrieb neue *Gasbrenner* für Laboratori
zwecke.

F. W. Branson[2]) construirte einen *dreifachen Bu*
brenner.

Von M. Lange[3]) ist ein verbessertes *Gebläse* beschri
worden.

M. Boemer[4]) hat das *Wassergebläse* von Beutell[5])
Laboratorien verbessert.

In Dingler's polytechnischem Journal[6]) wurde ein n
Fletcher-Ofen für Laboratorien beschrieben.

Es sind die *Tiegelschmelzöfen* mit *Leuchtgasheizung* beschri
worden, welche sich in chemischen Laboratorien gut bew
haben[7]).

H. v. Jüptner[8]) beschrieb eine *Vorrichtung*, um das
aschen in Platintiegeln mit Hülfe des Bunsenbrenners zu
schleunigen.

L. Meyer[9]) hat weitere[10]) Mittheilungen über *Luftb*
gemacht. Diese können in *Trockenkasten* verwandelt werden
wurde auch ein Luftbad beschrieben, welches zum Abdam
von Lösungen in Tiegeln vor dem Glühen dient.

F. E. Ray[11]) berichtete über einen selbstthätigen *Abdampf*
apparat.

W. Hempel[12]) construirte einen *Abdampfapparat* mit Hei
von oben, für ganz kleine Gefäfse.

Cl. Winkler[13]) hat eine *Abzugsvorrichtung* für *Wasserb*
beschrieben.

T. H. Easterfield[14]) gab einen einfachen *Wasserbadregu*
an, ebenso C. E. Sohn[15]).

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 329, 639. — [2]) Chem. Soc. Ind.
957. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 660. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889
— [5]) Chem. Zeitg. 1888, 1381. — [6]) Dingl. pol. J. **272**, 95 (Ausz.). — [7]) C
Centr. 1889b, 10 (Ausz.). — [8]) Chem. Zeitg. 1889, 1303. — [9]) Ber.
879. — [10]) JB. f. 1883, 1658. — [11]) Chem. Soc. Ind. J. **8**, 927 (Aus
[12]) Ber. 1889, 2479. — [13]) Daselbst, S. 3563. — [14]) Chem. News **60**, 2
[15]) Daselbst, S. 293.

B. F. Davenport[1]) beschrieb ein *constantes Wasserbad.*

O. Kleinstück[2]) schrieb über die Benutzung der Mariotteschen *Flasche* bei chemischen Arbeiten, so z. B. zur Herstellung eines *Wasserbades* mit constantem Niveau, einer *Spirituslampe* mit constantem Niveau und einer *Vorrichtung* zum selbstthätigen *Nachfliefsenlassen abzudampfender Flüssigkeiten.*

A. Ungerer[3]) hat einen *Auslaugeapparat* für continuirlichen Betrieb beschrieben. Derselbe soll Anwendung finden zur Extraction von Substanzen, z. B. von Gewürzen, Parfümen u. s. w., um Extracte oder Tincturen von möglichst grofser Concentration ohne Abdampfen zu erhalten.

P. N. Raikow[4]) construirte einen *Extractionsapparat*, ein continuirliches *Wasserbad* und einen *Trockenschrank* für constante Temperaturen.

F. A. Flückiger[5]) hat gleichfalls einen *Extractionsapparat* angegeben.

F. M. Horn[6]) hat den *Extractionsapparat* von Soxhlet-Szombathi[7]) derart abgeändert, dafs das Lösungsmittel weder mit Kork- noch mit Kautschukstopfen in Berührung kommt. Es wird dadurch vermieden, dafs den Stopfen lösliche Materien entzogen werden. Bei dem verbesserten Apparate sind die einzelnen Theile auf einander eingeschliffen und die Stopfen von Glas.

J. W. Leather[8]), R. Frühling[9]) und J. Lewkowitsch[10]) haben den Soxhlet'schen[11]) *Extractionsapparat* modificirt.

J. Baumann[12]) hat den Soxhlet-Sickel'schen *Extractionsapparat* zur Auslaugung von *Rüben* mit Alkohol abgeändert.

J. Hertkorn[13]) ersann eine *Vorrichtung* zur Probenahme von Flüssigkeiten aus *Extractionsapparaten.*

J. T. Crawley[14]) hat Mittheilungen gemacht über einen vereinfachten *Fettextractionsapparat.*

---

1) Chem. News 60, 178. — 2) Chem. Zeitg. 1889, 727. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 304. — 4) Chem. Zeitg. 1889, 94. — 5) Arch. Pharm. [3] 27, 162. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 33. — 7) JB. f. 1881, 1224; f. 1884, 1749. — 8) Chem. Soc. Ind. J. 8, 81. — 9) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 242. — 10) Chem. Soc. J. 55, 359. — 11) JB. f. 1881, 1224 f. — 12) Chem. Centr. 1889a, 770 (Ausz.). — 13) Chem. Zeitg. 1889, 1177. — 14) Am. Chem. J. 11, 507.

O. Knöfler[1]) hat einen neuen *Extractionsapparat* beschrieben.

J. Klein[2]) prüfte den Block'schen *Hülfsapparat* zur Soxhlet'schen (S. 2595)-Methode der Bestimmung des *Fettes* in der *Milch*.

A. Stutzer[3]) hat Seinen[4]) *Schüttelapparat* so umgeändert, dafs er jetzt auch zur Ausschüttelung von *Flüssigkeiten* verwendbar ist.

A. Gawalovski[5]) schrieb über einen *Apparat* zur Trennung *ätherischer* von *wässerigen Flüssigkeiten*.

J. Tafel[6]) beschrieb einen *Schüttelapparat* für Laboratorien, welcher sich empfiehlt, wenn es sich darum handelt, in eine *Flüssigkeit* oder in eine *breiförmige Masse* eine *feste Substanz*, eine *Flüssigkeit* oder ein *Gas* einzuführen.

N. Gerber[7]) hat ein *Butyrometer* zur Bestimmung des *Fettes* in der *Milch* angegeben.

Berg[8]) besprach die Bestimmung des *Rahms* mit Hülfe eines *Centrifugalmilchprüfers*.

De Laval[9]) construirte einen *Apparat* zur Bestimmung des *Rahms* in der *Milch*, welchem Er den Namen „*Kranometer*" beilegte.

H. Droop Richmond[10]) beschrieb einen *Apparat* für die Analyse der *Butter*.

Richmond[11]) hat eine Vorrichtung beschrieben, um bei der *Butteranalyse* bestimmte Mengen Alkalilauge für die Verseifung abzumessen.

Schädler[12]) gab einige einfache *Apparate* an zur Untersuchung der *Fette*, *Oele* und *Wachsarten*. Er unterscheidet zwischen *Gefrierpunkt* und *Erstarrungspunkt*. Ersterer bezieht

---

1) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 671. — 2) Chem. Centr. 1889 b, 205 (Ausz.). — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 640. — 4) Daselbst 1888, 69. — 5) Zeitschr. anal. Chem. 1889, 433. — 6) Ber. 1889, 1868. — 7) Chem. Centr. 1889 a, 657 (Ausz.). — 8) Daselbst 1889 b, 204 (Ausz.). — 9) Daselbst, S. 205 (Ausz.). — 10) Daselbst, S. 266 (Ausz.). — 11) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 431 (Ausz.). — 12) Chem. Centr. 1889 b, 861 (Ausz.).

sich auf das Festwerden der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen oder halbflüssigen Oele, letzterer auf das Festwerden der bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger festen Fette nach dem Schmelzen. Zur Bestimmung des Gefrierpunktes dient eine von Ihm angegebene Vorrichtung, zur Feststellung des *Schmelzpunktes* und des Erstarrungspunktes eine andere, ähnliche. Ein weiterer Apparat dient zur Bestimmung der beim Vermischen der Oele mit concentrirter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,840 statt habenden *Temperaturerhöhung*. Jene Säure erhält man durch Vermischen von 80 Vol. concentrirter mit 20 Vol. rauchender Schwefelsäure. Derselbe hat jene Temperaturerhöhung für eine Reihe von *Oelen* festgestellt. Der erwähnte Apparat kann auch zur Bestimmung der Temperaturerhöhung mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 Verwendung finden. Ein weiterer Apparat wird verwendet zur Bestimmung der *Dichte* der Oele bei höherer Temperatur. Schädler hat mit demselben das specifische Gewicht einer Anzahl von *Oelen*, von *Bienenwachs*, *Butter*, von *Fetten*, von *Harz*, *Mineralöl* und von *Wallrath* bei 100°, sowie bei 15° bestimmt. Ferner ermittelte Derselbe noch das *optische Drehungsvermögen* (α_D) mehrerer *Oele*.

F. Jean [1]) beschrieb neue *Apparate* für die Analyse der *Oele*, so zur Bestimmung des *Schmelzpunktes*, der *Temperaturerhöhung* beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure (*Thermoëläometer*) u. s. w. Um die zu heftige Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *trocknende Oele* zu mildern, vermischt man letztere für die Prüfung mit Mineralöl vom spec. Gewicht 0,800. Letzteres erhitzt sich fast nicht mit Schwefelsäure. Oxydirte, ranzige und verharzte Oele werden vor Anstellung der Probe mit Alkohol gereinigt. Es mufs dann natürlich vor Ausführung der Schwefelsäureprobe der Alkohol, ebenso wie etwa vorhandenes Wasser, sehr sorgfältig entfernt werden. Bei Untersuchung von *Seifen* und ähnlichen Körpern kann die thermische Prüfung der frei gemachten Fettsäuren gute Resultate geben. Das *Oleorefractometer* dient zur vergleichenden Messung des

---

[1]) Monit. scientif. [4] 3, 1211.

Brechungsvermögens der *Oele*. Es wurde von Jean und
angegeben, sowie von Duboscq construirt.

J. Muter und L. de Koningh[2]) beschrieben eine
welche zur Analyse von *Oelen* dienen soll.

---

[1]) Siehe auch Amagat und Jean, diesen JB., S. 2498. —
angew. Chem. 1889, 261 (Ausz.).

Säuren der Fettreihe.

Eine unerhörte Handlungsweise, welche in der Geschichte des „Jahresberichts“ einzig dastehen dürfte, und die geeignet wäre, das Vertrauen in die tüchtige Leitung dieses Werkes überhaupt zu erschüttern, hat es verhindert, daſs die Arbeiten für das obige Capitel in diesem Jahrgang erscheinen. Der hiermit betraute Dr. Partheil, Privatdocent der Marburger Universität, hat den Unterzeichneten über ein Jahr lang mit Versprechungen hingehalten, die an rücksichtsloser Unverfrorenheit ihres Gleichen kaum finden dürften. Von Monat zu Monat, von Woche zu Woche, von Tag zu Tag ist die Redaction von obigem Herrn getäuscht, sowie die Verlagshandlung hingehalten worden, so daſs nunmehr, am Schlusse des Jahrganges, für obiges Capitel überhaupt nichts mehr veröffentlicht werden kann. Dasselbe kann daher leider erst im nächsten Jahrgange nachgetragen werden.

F.

Nachstehend folgt eine alphabetisch geordnete Literaturübersicht über die Arbeiten des obigen Capitels.

F. Anderlini, *Methylester von Nitro-α-carbopyrrolsäuren*, Ber. 1889, 2503; Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 40.

Derselbe, *Pyroglutaminsäure*, Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 44.

Derselbe, Derivate der *α-Carbopyrrolsäure*, Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 663.

R. Anschütz, *Alkyloxalsäuren*, Ann. Chem. 254, 1.

Derselbe, *Fumar-* und *Maleïnsäure* II, Ann. Chem. 254, 168.

Derselbe, *Acetyltrichlorphenomalsäure*, Ann. Chem. 254, 152.

Derselbe und C. Bennert, *monosubstituirte Bernsteinsäuren*, Ann. Chem. 254, 155.

Derselbe und A. R. Haslam, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Chloralid*, Ann. Chem. 253, 121.

Dieselben, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Trichlormilchsäure*, Ann. Chem. 253, 132.

Derselbe und F. Reuter, Einwirkung von *Anilin* auf C
Itaconsäure, Ann. Chem. **254**, 129.

V. Auger und A. Béhal, Darstellung von *Acetylchlori*
chim. [3] 2, 144.

W. Autenrieth, Thioderivate der *Crotonsäure*, Ann. Che

K. Auwers und V. Meyer, *Tetramethylbernsteinsäure*, Be

Dieselben, *Dicarbonsäuren* $C_8H_4O_4$, Ber. 1889, 3005.

M. Ballo, Reduction der *Weinsäure*, Ber. 1889, 750.

L. Barthe, Synthesen mit *Cyanbernsteinsäureäther*, Bul
[3] 1, 302; Compt. rend. **108**, 297, 816.

Biginelli, Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Cinnamy*
Gegenwart von Ammoniaken, Accad. dei Lincei Rend. [4] **5**a,

Derselbe, Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Glycose* b
von Ammoniak, Accad. dei Lincei Rend. [4] **5**a, 531.

C. A. Bischoff, Derivate der *Myristinsäure*, Ber. 1889, 1

Derselbe, substituirte *Bernsteinsäuren*, Ber. 1889, 3179.

Derselbe und E. Voit, über die beiden symmetrisch
bernsteinsäuren, Ber. 1889, 389.

Derselbe und P. Walden, disubstituirte *Bernsteinsäur*
Ber. 1889, 1812, 1819.

F. Blau, Destillation *pyridindicarbonsaurer* Salze I (
Kupfer), Monatsh. Chem. **10**, 375.

E. Bornemann, *p-Toluidinoxalat*, Ber. 1889, 2710.

J. Bredt und W. Boeddinghous, Rischbieth's *γ-Valero*
(*Methylsuccinimid*), Ann. Chem. **251**, 316; Berichtigung Ann. Ch

H. C. Brown, *Salicylaldehyd* und *Brenzweinsäure*, Ann. Ch

K. Buchka und C. Sprague, *Thiacetessigester*, Ber. 188

E. Buchner, *Acetylendicarbonsäureäther* und *Phenylh*
1889, 2929.

G. Bufalini, *Asparagin*, Ann. chim. farm. [4] **10**, 207.

A. Bujard und C. Hell, *Brom-* und *Oxyazelaïnsäure*,

P. Bulitsch, Oxydation von *Diallyloxalsäure* mit Salpete
Chem. [2] **39**, 65.

Derselbe, Wirkung von Schwefelsäure auf *Diallyloxal*
Chem. [2] **39**, 89.

P. Chuit, Derivate der *Milchsäure*, Bull. soc. chim. [3] 2

G. Ciamician und P. Silber, Derivate des *Maleïnimid*
33, 2490; Accad. dei Lincei Rend. [4] **5**a, 867.

Derselbe und Zatti, über *Eulit*, Accad. dei Lincei Rend

A. Delisle, *Propionaldehyd* und *Bernsteinsäure*, Ann. Ch

W. Dieff, Oxydation der *Ricinusölsäure*, J. pr. Chem. [2]

A. Dietzel, *Acetessigester* und *Brenzweinsäure*, Ann. Che

R. Drouin, *Amidobernsteinsäurenitril*, Compt. rend. **108**,

E. Duvillier, Einwirkung von *Triäthylamin* auf *Brom-*
äther und *α-Brompropionsäureäther*, Bull. soc. chim. [3] 2, 13

Derselbe, *Diäthylamido-α-propionsäure*, Compt. rend. 10

G. Dyson, *Salicylaldehyd* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem. 255, 275.
W. O. Emery, *Tricarballylsäure*, Ber. 1889, 2920.
Derselbe, *Succinylchlorid*, Ber. 1889, 3184.
E. Erlenmeyer jun., substituirte *Glycinanhydride*, Ber. 1889, 792.
F. v. Eynern, *Acetessigester* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem. 250, 178.
F. Feist, *Dehydracetsäure*, Ber. 1889, 1570.
Derselbe, *Valeraldehyd* und *Brenzweinsäure*, Ann. Chem. 255, 108.
P. Feist, Baryum- und Calciumsalz der *Uvinsäure*, *Carbuvinsäure* und *rbuvinäthylestersäure*, Ann. Chem. 250, 192.
E. Fischer, Reduction von *Säuren* der *Zuckergruppe*, Ber. 1889, 2204.
R. Fittig, Condensation von *β-Ketonsäureestern* mit zweibasichen aren, Ann. Chem. 250, 166.
Derselbe, *Lactonsäuren*, *Lactone* und *ungesättigte Säuren*: 1) Synthese n *Lactonsäuren* durch Condensation von *Aldehyden* mit zweibasischen *uren* und Verhalten bei trockener Destillation, Ann. Chem. 255, 1.
Derselbe, *Bernsteinsäure* gegen *Benzaldehyd*; *Phenylparaconsäure*, n. Chem. 255, 142.
Derselbe und G. Parker, Condensation von *Ketonsäuren* mit zwei- sischen Säuren, Ann. Chem. 250, 166.
J. Fränkel, *Acetaldehyd* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem. 255, 18.
S. Gabriel, *γ-Amidobuttersäure*, Ber. 1889, 3335.
Derselbe und K. Kroseberg, bequeme Darstellung des *Glycocolls*, r. 1889, 426.
G. Goldschmidt und H. Stracke, *o-Dicarbonsäuren des Pyridins*, natsh. Chem. 10, 156; Wien. Akad. Ber. 98 (IIb), 141.
M. Gröger, *Dioxystearinsäure*, Ber. 1889, 620.
A. Güssner und K. Hazura, Oxydation *ungesättigter Fettsäuren* mit rmanganat, Monatsh. Chem. 10, 196.
E. Guinochet, Einwirkung von Brom auf *Aconitsäure*, Compt. rend. 8, 300.
Derselbe, Isomere der *Carballylsäure*, Compt. rend. 109, 906.
M. Guthzeit und A. Dressel, *6-Aethoxyl-α-pyron-3,5-dicarbonsäure- er*, Ber. 1889, 1413.
A. Heller, *Cyanacetophenon*, *o-Methylcyanacetophenon* und *o-Tolyl- igäther*; allgemeine Methode zur Synthese von *β-Ketonsäuren* der aromati- en Reihe, Compt. rend. 108, 1116.
Derselbe und L. Barthe, Synthesen mit *Cyanessigäther*, Bull. soc. im. [3] 1, 298; Ann. chim. phys. [6] 18, 281.
Derselbe und A. Held, *Aethylacetylcyanacetate von Aethyl und thyl*, Ann. chim. phys. [6] 17, 203.
Dieselben, *α*- und *γ-Monochloracetessigäther*: Versuch zur Synthese *Citronensäure*, Compt. rend. 108, 516.
J. Hamonet, Darstellung von *Estern der β-Ketonsäuren*, Bull. soc. m. [3] 2, 334.
K. Hazura, Entgegnung (gegen Saytzeff): Oxydation der *Eruca- und cinölsäure*, J. pr. Chem. [2] 40, 190.

A. Heffter, *Gluconsäure*, Ber. 1889, 1049.

A. Held, Derivate des *Acetylcyanessigäthers*, Ann. chim. phys. [6] 18, 468; Bull. soc. chim. [3] 1, 306.

C. Hell, zur Geschichte der symmetrischen *Diäthylbernsteinsäuren*, Ber. 1889, 67.

Derselbe und W. Mayer, Einwirkung von Silber auf *Monobromisovaleriansäure-Aethyläther*, Ber. 1889, 48.

Derselbe und M. Rothberg, Einwirkung von Silber auf *α-Brompropionsäureester*, Ber. 1889, 60.

Dieselben, Unsymmetrische *Dimethylbernsteinsäure*, Ber. 1889, 1737.

E. Hjeld, *Allyläthylbernsteinsäuren*, Ber. 1889, 2906.

C. Hoffmann, *Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure*, Ber. 1889, 1263.

E. Hotter, *Aconitsäuretriamid*, Ber. 1889, 1077.

C. L. Jackson und W. S. Robinson, Einwirkung von *Natriummalonsäureester* auf *Tribromdinitrobenzol*, Am. Chem. J. 11, 93.

St. Joukowsky, Jodäthyl und Zink gegen *Malonsäure-Aethyläther*, J. pr. Chem. [2] 39, 446.

K. Kiliani, Oxydation der *Galactosecarbonsäure*, Ber. 1889, 521.

Derselbe, Kenntnifs der *Metazuckersäure*, Ber. 1889, 524.

Derselbe, *Aldehydgalactonsäure*, Ber. 1889, 1385.

E. Klimenko, *Aethylenmilchsäure aus Fleischextracten*, Ber. 1889, 3182.

F. Klingemann, Einwirkung von *aromatischen Aminen* auf *Acetylcitronensäureanhydrid*, Ber. 1889, 983.

L. Knorr, Constitution der *Carbopyrotritarsäure*, Ber. 1889, 146.

Derselbe, Verseifungsproducte des *Diacetbernsteinsäureesters*, Ber. 1889, 168.

Derselbe, Darstellung von *Acetonylaceton* aus *Diacetbernsteinsäureäther*, Ber. 1889, 2100.

Körner und Menozzi, Einwirkung von Methylamin auf *Malein-* und *Fumarsäureäther*, Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 754.

F. Krafft und W. Cavallo, zur Kenntnifs der *Carbopyrotritarsäure*, Ber. 1889, 153.

Dieselben, neue Abkömmlinge des *Diacetbernsteinsäureesters*, Ber. 1889, 158.

Derselbe und H. Nördlinger, Siedepunkte der *Oxal-* und *Oelsäurereihe*, Ber. 1889, 816.

A. Launer, *Isobutyraldehyde* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem. 255, 36.

K. B. Lehmann, Entstehung von *Leichenwachs* (Fettsäuren) aus *Eiweiss*, Biederm. Centr. 18, 66.

L. Levy und A. Curchod, Phosphorpentachlorid gegen *Succinylobernsteinsäureäther*, Ber. 1889, 2106.

L. Liebmann, *Benzaldehyd* und *Brenzweinsäure*, Ann. Chem. 255, 257.

J. M. Lovén, *Aconitsäure* aus *Acetylendicarbonsäure*, Ber. 1889. 3053.

C. F. Mabery und A. W. Smith, substituirte *Acryl-* und *Propiolsäuren*, Ber. 1889, 2659.

Derselbe und A. H. Krause, *aromatische Amine* gegen *Brompropiolsäure* und *Acrylsäuren*, Ber. 1889, 3305.

Magnanini, Einwirkung von Ammoniak auf *Dehydrodiacetlävulinsäure*, Accad. dei Lincei Rend. [4] 5a, 552.

J. Mai, Kohlensäureabspaltung aus *Fettsäuren* mit Natriumalkoholat, Ber. 1889, 2133.

T. Mason, Einwirkung von *Aethylendiamin* auf *Bernsteinsäure*, Chem. Soc. J. 55, 10.

Massol, *Kalk-* und *Strontianmalonate*, Compt. rend. 108, 813; 109, 27.

Dersebe, *ammoniakalische Malonate*, Compt. rend. 108, 1060.

E. Mathieu-Plessy, Darstellung von *Oxamid* und *Oxaminsäure*, Compt. rend. 109, 653.

W. Matureff, Jodallyl und Zink gegen *Malonsäure-Aethyläther*, J. pr. Chem. [2] 39, 451.

P. Melikoff und M. Feldmann, *Oxycitraconsäure*, Ann. Chem. 253, 87.

Derselbe und Petrenko-Kritschenko, *Chloroxyfettsäuren*, Ber. (Ausz.) 1889, 789.

A. Michael, geometrische Constitution der *Crotonsäuren*, J. pr. Chem. [2] 40, 29.

Derselbe, Anlagerung von *Halogenverbindungen* an *ungesättigte Säuren*, J. pr. Chem. [2] 40, 171.

Derselbe und P. Freer, Einwirkung von Jodwasserstoff auf *Crotonsäuren*, J. pr. Chem. [2] 40, 95.

H. E. Miller, *Chloral* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem. 255, 18.

W. Lash Miller, freie *Dioxyweinsäure*, Ber. 1889, 2015.

R. Moscheles und H. Cornelius, Molekulargewicht der *Pentinsäure*, Ber. 1889, 243.

W. Muthmann, Krystallform von *chlorfumarsaurem Ammon*, Zeitschr. Kryst. 15, 398.

L. Oelkers, *Oxaminsäure*, Ber. 1889, 1566, 2385.

J. Ossipoff, zu den Beobachtungen von Genvresse (Chlorirung von *Diacetylessigäther*; *Succinyl- Phtalylchlorid*), Bull. soc. chim. [3] 1, 165, 166.

Derselbe, *Maleïnsäure* gegen *Anilin*, Chem. Centr. 1889, 787 (Ausz.).

R. Otto und J. Tröger, Synthese von *Ketonsäuren*, Ber. 1889, 1455.

E. Pechard, *Oxalmolybdänsäure*, Compt. rend. 108, 1052.

K. Peters, Richtigstellung (*Leinölsäure*), J. pr. Chem. [2] 40, 422.

A. Piutti, Synthese und Constitution des *Asparagins*, Ann. chim. farm. [4] 9, 129.

Derselbe, Ueberführung von β- in *α-Asparagin*, Ann. chim. farm. [4] 9, 146.

Derselbe, Dichte des *β-Asparagins*, Ann. chim. farm. [4] 9, 151.

Derselbe, substituirte *Asparagine*, Ann. chim. farm. [4] 9, 152.

Derselbe, *Aethylfumarimid*, Ann. chim. farm. [4] 9, 158.

J. Politis, *Anisaldehyd* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem. 255, 285.

R. Pribram, Rotationsänderungen der Weinsäure, Ber. 1889, 6.

M. Pueckert, Bromadditionsproducte und geometrische Configuration der *Angelicasäure* und *Tiglinsäure*, Ann. Chem. 250, 240.

M. A. Reichler, Ueberführung von *Erucasäure* in *Behensäu* soc. chim. [3] 1, 296.

A. Reissert und W. Kayser, Einwirkung von *Phenylhyd* *α-Oxysäuren*, Ber. 1889, 2924.

R. Riechelmann, *Oenanthol* und *Brenzweinsäure*, Ann. Chem.

Al. Saytzeff, Oxydation der *Eruca-* und *Ricinölsäure*, J. [2] 39, 346; 40, 419.

A. Schlösser, *Benzoylessigester* und *Bernsteinsäure*, An 250, 212.

A. Schmidt, *Butyraldehyd* und *Bernsteinsäure*, Ann. Chem.

A. Schneegans, *Valeraldehyd* und *Bernsteinsäure*, Ann Chem

A. Schönbrodt, Derivate des *Acetessigäthers*, Ann. Chem.

M. Siegfried, *Aethylenmilchsäure*, Ber. 1889, 2711.

S. Skinner und S. Ruhemann, *Citronen-* und *Aconitsäur* Soc. J. 55, 235.

N. Spiridonoff, zur Geschichte der *Dioxystearinsäure*, J. [2] 40, 243.

T. Tafel, *γ-Amidovaleriansäure* III, Ber. 1889, 1860.

A. E. Tutton, Krystallform des *Acetylcitronensäureanhydrids*, Kryst. 17, 99.

L. Urwanzoff, Oxydation der *Erucasäure* mit Permangans Chem. [2] 39, 334.

J. Volhard, *Acetondiëssigsäure* oder *Hydrochelidonsäure*, A 253, 206.

H. A. Wahlfors, zur Geschichte der *Oenanthylsäure* II, Be 1889, 437.

Wender, Ueberführung von *Acrylsäure-Aethyläther* in *Alani* dei Lincei Rend. [4] 5a, 802.

E. Werner, *Benzylammoniumsuccinat*, Chem. Soc. J. 60, 627

P. de Wilde und A. Reychler, Ueberführung von *Oelsäure* i *säure*, Bull. soc. chim. [3] 1, 295.

J. C. A. Wilson, *Palmitinsäure*, Chem. News 59, 159.

W. Wislicenus, *Oxalbernsteinsäureester*, Ber. 1889, 885.

Derselbe, Einwirkung von Brom auf *Oxalessigester*, Ber. 18

Derselbe und K. Spire, *Anilin* gegen *Oxalessigester* und *M* *essigester*, Ber. 1889, 3348.

Zanetti, *Thiobernsteinsäureanhydrid*, Accad. dei Lincei Rend. [

N. Zelinsky, Cyankalium gegen *α-Brompropionsäureäther*, Che 1889, 782 (Ausz.).

Derselbe, zwei isomere symmetrische *Dimethylglutarsäur* 1889, 2823.

Derselbe, *Methylenmalonsäure-Aethyläther*, Ber. 1889, 3294.

Derselbe und S. Crapivin, Isomerie der beiden symm Dimethylbernsteinsäuren, Ber. 1889, 646.

Technische Chemie.

Allgemeines; Metalle; Legirungen.

A. Conacher und O. L. Williams[1]) haben Verbesserungen
 dem *Verfahren und den Apparaten* zur Erzeugung von *Kälte*
nd *Eis* angegeben.

Ein Aufsatz in Dingler's Journal[2]) über neue *Verfahren und*
pparate zur Gewinnung von Alkalimetallen, sowie von metalli-
chem *Chrom* enthält die Beschreibung der Verfahren von
astner[3]), C. Netto[4]), J. B. Thompson und White[5]) und von
. und E. Rouff[6]), sowie eines *Apparates* zur Reduction der
lkalien von O. M. Thowless.

A. Le Chatelier[7]) hat den Einfluſs der *Temperatur* auf die
Eigenschaften der Metalle, sowie einiger *Legirungen* untersucht
nd hierbei besonders die Bruchbelastungen, sowie die Aus-
ehnung berücksichtigt. Die Metalle wurden bei diesen Ver-
uchen in Form dünner Fäden angewandt; die Bruchbelastungen
 Kilogrammen waren folgende:

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 269 (Patent). — [2]) Dingl. pol. J. 271, 129. —
 JB. f. 1887, 2495. — [4]) JB. f. 1888, 2623 f. — [5]) Daselbst, S. 2624. —
 Daselbst, S. 2630. — [7]) Compt. rend. 109, 24.

Temperatur	Kupfer	Aluminium	Nickel	Silber	Aluminium-bronce	Legirung von Kupfer, Eisen, Nickel	Zink
15⁰	25,2	18,5	55,2	17,2	53,2	42,4	12,4
70	—	—	—	—	—	—	3,6
100	22,9	14,9	55,2	16	52,4	42,2	2,4
150	20	12,7	55,1	13,6	51	41,5	0,9
200	16,9	10	55	11,4	49,2	40,6	0,7
250	14	7,6	54	8,9	47	39,2	—
300	12,7	5,6	51	7,1	44,2	37	0,6
350	9,4	3,8	44	6	37	28	—
400	7	2,4	37	5,2	23,2	18,2	—
460	3,6	1,6	30,4	4,8	10	8	—

W. C. Roberts-Austen [1]) hielt einen Vortrag über die *allotropen Zustände von Metallen in Legirungen.*

H. Ponthière [2]) besprach den Energieverbrauch bei verschiedenen Arten des *elektrisch-metallurgischen Processes.*

Aus einer Reihe von Aufsätzen in Dingler's Journal [3]) über *Neuerungen im Metallhüttenwesen* konnte Nachstehendes entnommen werden. A. Schertel theilte zahlreiche *Analysen* von den Producten der fiskalischen Hüttenwerke bei Freiberg mit (Analysen von *Werkblei*, *raffinirtem Blei*, *Weichblei*, *Reichschäumen*, *Schlacken*, *Bleistein*, *Spurstein*, *Concentrationsstein*, *Bleispeise*, *Kupfervitriol*, *Fliegenstein*, *Rothglas*, *Arsenikmehl*, *Weifsglas*, und *Schwefelsäure*). — Nach C. Schnabel hat sich die Ausscheidung der Bestandtheile des *Bleirauches* auf Hüttenwerken mit Hülfe von Elektricität [4]) nicht bewährt. — C. H. T. Havemann empfahl ein Verfahren zur Gewinnung von *Blei* und *Silber aus Schwefelverbindungen* dieser Metalle in Flammenöfen ohne vorherige Röstung. Das Wesen dieses Verfahrens beruht in der Behandlung der betreffenden Mineralien mit Aetznatron, oder

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 52. — [2]) Daselbst, S. 900 (Ausz.). — [3]) Dingl. pol. J. 271, 17, 109, 172, 214; 272, 391, 444. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 2010.

h einem Natronsalze, und nachfolgender Wiedergewinnung Aetznatron oder von Natriumcarbonat. — Landsberg theilte Mengen des im Jahre 1886 in Deutschland producirten *Bleies*, ie der *Bleiglätte* und C. Schnabel die *Bleiproduction von rdamerika* desselben Jahres mit. — A. Junge hat die Urhen beschrieben, warum man in Freiberg die im Principe vollmmen verschiedenen *Entsilberungsmethoden* von Pattinson und rkes[1]) vereinigte. — Rösing schrieb eine Abhandlung über *Destillation des Zinkschaumes*, zu welcher Schnabel einige nerkungen machte. — Nach einem Patente[2]) der deutschen d- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, soll man zur fernung des *Zinks* aus *Blei-Zink-* und *Blei-Zink-Silberlegirungen* die rothglühenden, geschmolzenen Legirungen Wasserstoff, ılenoxyd, Kohlenwasserstoffe oder Stickstoff so lange einben, bis die zurückbleibenden Massen zinkfrei sind. — In der rg- und Hüttenmännischen Zeitung 1887 wurde die *Verhüttung Kupfer-*, *Blei- und Silbererze* mit besonderer Berücksichtigung Erz- und Metallhüttenbetriebe des Siegerlandes (Rothenher Hütte bei Müsen und Kunster Hütte bei Struthütten) berieben. — Flechner besprach die Versuchsanlage auf dem *ttenwerke Balan* in Siebenbürgen, Kossmann die von Steted beschriebene *Auslaugung* des *Silbers* aus rohen, oxydirend r chlorirend gerösteten Erzen mit Natriumthiosulfatlauge und pfernatriumthiosulfatlauge, C. Schnabel das auf den Werken Fernezely und Kapnik geübte Verfahren der *Aufarbeitung von ld- und Silbererzen* und Roesing den *Blei- und Silberhüttenrieb in England*. — E. Wohlwill hielt einen Vortrag über Zerfallen der Anode bei der *Elektrolyse*. — A. Parkes hat *ld* und *Silber führende geschwefelte Erze* dadurch *aufchlossen*, dafs Er dieselben in einem Flammofen unter Zusatz kaustischen Erden und kaustischen Alkalien nebst Kohle derschmolz. — Nach G. Nahnsen und J. Pfleger[3]) soll die *ktrolytische Abscheidung von Aluminium* in cohärenter Form

---

[1]) Vgl. JB. f. 1852, 764 f. — [2]) D. R.-P. 45 195. — [3]) D. R.-P. 46 753; tschr. angew. Chem. 1889, 187 (Patent).

und ohne Nebenzersetzung vor sich gehen, wenn man im Gegensatze zu den bisher üblichen Verfahren den Elektrolyten durch geeignete Abkühlmittel (auf + 4°) abkühlt. — A. Winkler[1]) hat *Aluminium* durch *Elektrolyse* von geschmolzener, phosphorsaurer oder borsaurer Thonerde erhalten. — Nach einem Patente[2]) von A. Mann wird zur Erzeugung von *Aluminiumlegirungen* Aluminiumsulfat mit einem Alkalichlorid geschmolzen und die Schmelze nach dem Vermischen mit Kalk einige Wochen sich selbst überlassen; ferner wird eine zweite Menge Aluminiumsulfat mit fein vertheilter Knochenkohle gemischt und dann der übrigen Masse beigemengt. Die ganze Masse soll dann im Verhältnisse 1:5 mit dem geschmolzenen oder zerkleinerten Metalle gemengt in geeigneten Oefen zur Schmelztemperatur erhitzt werden. — F. Hornung und F. W. Kasemeyer[3]) haben eine *Vorrichtung* zur *elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen und Magnesium* aus ihren Chloriden angegeben. — A. Eckardt hat gefunden, dafs die *Reduction von Chromerzen* leicht und vollständig dadurch erreicht wird, dafs man den Erzen entsprechende Mengen Schlacken des sauren Bessemerprocesses beimischt und dann das Gemenge in Schacht-, Tiegel- oder Flammöfen einschmilzt. — Im „Iron 1889" wurde die Zusammensetzung des in den Werken zu Brooklyn erzeugten *Chromstahls* für gröbere und feinere Werkzeuge angegeben. — Der sogenannte *Bombay-Wootz-Stahl* soll seine guten Eigenschaften nach Faraday und Le Blanc einem Aluminiumgehalte verdanken, wohingegen Karsten und Henry kein Aluminium in dem echten Wootz finden konnten. — Faraday und Stodart haben eine *Legirung* von *Eisen und Aluminium* durch directe Reduction von Thonerde erzeugt. — Oestberg erzeugte einen *Mitisgufs* durch Einschmelzen von Schmiedeeisenabfällen in einem Graphittiegel und Zusatz von wenig Aluminium-Eisenlegirung. — Nordenfeldt benutzte zur Herstellung von *Mitiseisen* einen eigenen Ofen. — De Escozura hat ein nicht näher beschriebenes *elektrolytisches Kupferextractionsverfahren* angegeben. — W. Feld

---

[1]) D. R.-P. 45 824; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 39 (Patent). — [2]) D. R.-P. 45 775. — [3]) D. R.-P. 46 334; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 216.

d G. v. Knorre[1]) haben ein Verfahren zur Gewinnung von *iciumkupfer* angegeben. Danach wird ein Gemenge von Thln. entwässertem Kupferchlorid, 8 Thln. Kieselerde und Thln. Kohle mit einem solchen von 150 Thln. Kupfer, 25 Thln. eselerde und 20 Thln. Kohle überschüttet und das Ganze so ge auf Rothgluth erhitzt, als noch Chlor entweicht; dann d die Temperatur auf Weifsgluth gesteigert, wodurch das bildete Siliciumkupfer zusammenschmilzt. — J. Perino hat n Verfahren zur Extraction von Kupfererzen mittelst salpeter- rem Eisenoxyd[2]) nunmehr auch zur Extraction von *Zink* aus kblenden[3]) benutzt. — Nach J. Miche und R. Schumann[4]) man zur *Anreicherung des Zinks* in Dolomiten und Wasch- gängen diese letzteren rösten, sowie das Röstproduct mit Wasser rühren und abschlemmen. — Merton gab eine Zusammen- llung der *Kupfer- und Zinkproduction* der Erde an.

H. Roscoe[5]) schrieb einen lesenswerthen Aufsatz über die *rstellung von Aluminium.*

W. Anderson[6]) beschrieb das Deville-Castner'sche Ver- ren der *Aluminiumgewinnung*[7]) wie dasselbe in der Fabrik zu lbury am Birmingham- und Dudley-Canal ausgeübt wird.

L. Grabau[8]) beschrieb ausführlich Sein Verfahren[9]) der *rstellung von Aluminium* durch Zersetzung des Fluoraluminiums telst Natrium in eigens construirten Oefen. — Derselbe[10]) taltete neuerdings Sein[9]) Verfahren zur Darstellung von Alu- nium zu einem Kreisprocefs, indem Er die durch folgende eichungen veranschaulichten Processe vor sich gehen liefs: $Na_6F_{12} + Al_2(SO_4)_3 = 2Al_2F_6 + 3Na_2SO_4$ und $2Al_2F_6$ $6Na = 2Al + Al_2Na_6F_{12}$. Da jedoch diese Processe nicht tt gingen, nahm Er Kryolith und Flufsspath zu Hülfe. Da-

[1]) D. R.-P. 47 201; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 290 (Patent). — [2]) Vgl. f. 1888, 2648. — [3]) D. R.-P. 46 748; Zeitschr. angew. Chem. 1889, (Patent). — [4]) D. R.-P. 46 282; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 132 (Patent). [5]) Chem. News 59, 283; Chem. Soc. Ind. J. 8, 463; Monit. scientif. [4] 72. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 188 (Ausz.); Bull. soc. chim. [3] 57 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1887, 2495. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, — [9]) JB. f. 1887, 2496. — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 491 R.-P. 48 535).

nach wird eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde in der Wärme mit Flufsspathpulver behandelt, wodurch mit Flufsspath verunreinigter Gyps sich abscheidet, während in der Lösung eine eigenthümliche Verbindung von *Aluminiumsulfat und Fluoraluminium* (ein Fluorsulfat), $Al_2F_4SO_4$, zurückbleibt. Die Lösung wird eingedampft und mit soviel Fluoralkali oder Kryolith vermischt, dafs das Fluoralkali derselben der im Fluorsulfat enthaltenen Schwefelsäure äquivalent ist. Das Gemenge ist nach dem Trocknen zu glühen und das so erhaltene Fluoraluminium mit der Hälfte der theoretisch benöthigten Menge Natrium zu reduciren, wobei neben Aluminium wieder künstlicher Kryolith erhalten wird.

Ichon [1]) beschrieb ausführlich das Verfahren zur Darstellung von *Aluminium* nach Grabau [2]) durch Erhitzen des aus Aluminiumsulfat mittelst Flufsspath und Kryolith gewonnenen Fluoraluminiums mit Natrium.

C. Netto [3]) beschrieb gleichfalls ausführlich Sein Verfahren zur Darstellung von *Natrium* und *Aluminium* aus Kryolith [4]).

P. P. Bedson [5]) hielt einen Vortrag über die Darstellung von *Aluminium aus Kryolith*, in welchem Er auch das von Netto [6]) angegebene Verfahren zur Fabrikation von *Natrium* erläuterte.

Wahl [7]) beschrieb in einem Vortrage die Gewinnung von *Aluminium durch Elektrolyse* eines Gemisches von 40 Thln. *Kryolith* und 60 Thln. Chlornatrium, wie dieselbe in Creil (Oise) in Frankreich nach dem *Minet'schen Processe* durchgeführt wird.

J. H. J. Dagger [8]) hielt vor der British Association einen Vortrag über die Bereitung der *Aluminiumlegirungen* im elektrischen Ofen, in welchem Er im Wesentlichen das Verfahren von Cowles [9]) besprach.

Kuss [10]) beschrieb in ausführlicher Weise die Herstellung des *Aluminiums* und seiner *Legirungen*, wie dieselbe in Froges (Isère) nach dem Verfahren von Héroult [11]) (Elektrolyse eines geschmol-

---

[1]) Ann. min. [8] 16, 534. — [2]) JB. f. 1887, 2496. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 448, 513; Chem. Soc. Ind. J. 8, 198. — [4]) JB. f. 1888, 2623 f. 2625. — [5]) Chem. News 60, 199. — [6]) JB. f. 1888, 2623 f. — [7]) Chem. News 60, 292 (Ausz.). — [8]) Daselbst, S. 211, 225, 241. — [9]) JB. f. 1885, 2010, 2013, 2016. — [10]) Ann. min. [8] 16, 545. — [11]) Siehe folgende Seite.

-nen Gemenges von Thonerde und Kryolith oder von durch den ektrischen Strom geschmolzener Thonerde allein) ausgeübt wird. - Lodin [1]) besprach ebenfalls die verschiedenen vorgeschlagenen erfahrungsarten zur Gewinnung von *Aluminium* mittelst Elekolyse.

B. Kosmann [2]) berichtete in einem längeren Aufsatze über e neuesten Fortschritte in der praktischen *Darstellung des Aluiniums* und seiner *Legirungen*, in welchem Er speciell die erfahrungsarten von Deville, Castner [3]), Grätzel [4]), Gebrüder owles [5]) und Héroult beschrieb. Letzteres Verfahren beruht ıf der Zerlegung von Thonerde unter Mithülfe von Kupfer ırch den elektrischen Strom, wobei das Kupfer als negative, n Bündel von Kohlenstäben als positive Elektrode dient; die erbei nothwendige Stromstärke beträgt 12- bis 13000 Ampères i 12 bis 15 Volts Spannung. — Ferner berichtete Derselbe er die Darstellung der *Aluminiumlegirungen* im indirecten hmelzprocefs, wobei besonders die Herstellung von *Aluminiumonze* [6]), *Aluminiummessing*, *Ferroaluminium* und *Stahlaluminium* schrieben wurde; dieselben werden im Allgemeinen durch ntragen von Aluminium in die geschmolzenen Metalle erhalten. ıch die Eigenschaften und die Verwendbarkeit dieser Legirungen ırden besprochen.

Nach Ch. A. Burghardt [7]) gewinnt man *Aluminium durch lektrolyse* einer *Aluminiumcyanid*lösung. Letztere wird darstellt durch Einleiten von gasförmiger Cyanwasserstoffsäure in ne Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat.

W. Koort [8]) besprach in einem Aufsatze eingehend das Verhren der *Zinkgewinnung in Schachtöfen* von Eichhorn. Daslbe besteht im Wesentlichen darin, dafs die Beschickung von z und Coaks in einem und demselben Gebläseschachtofen conuirlich niedergeschmolzen wird und die hierbei gebildeten ydwolken durch den Gasstrom abwechselnd in einen von

[1]) Ann. min. [3] 16, 559. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 328 (Ausz.), 403 usz.). — [3]) JB. f. 1887, 2495. — [4]) JB. f. 1885, 2016. — [5]) Daselbst, 2010, 2013. — [6]) JB. f. 1886, 2018. — [7]) Chem. Centr. 1889a, 88 at. 45020). — [8]) Dingl. pol. J. 272, 312.

zwei alternirend arbeitenden Schachtöfen getragen werden, welche mit Kohle gefüllt sind und vorher abwechselnd durch Warmblasen eine Temperatur erhalten, die über der Reductionstemperatur des Zinkoxydes liegt, so dafs die hinübergetragenen Zinkoxydwolken hier zu metallischen Zinkdämpfen reducirt und diese dann in einem mit jenen beiden Reductionsräumen verbundenen gemeinschaftlichen Condensator zu flüssigem Metall verdichtet werden. In demselben Apparate soll auch schweflige Säure zu Schwefel reducirt werden können.

Im Journal of the Society of Chemical Industry [1]) wurde der *Croselmire-Zinkprocefs* beschrieben. Nach demselben wird die Zinkblende mit Thon in Form von Hohlziegeln gebracht, welche unter Luft- und Dampfzutritt in cylindrischen Oefen erhitzt werden. Der Röstrückstand wird ausgelaugt und so das Zinksulfat, mit etwas Eisen verunreinigt, gewonnen.

A. Voigt [2]) besprach die Bedeutung des *Schwefels* im *Zinkhüttenprocefs* und fand durch Versuche, dafs dem Schwefel als Ursache der geringeren Zinkausbeute aus Blenden eine zu hohe Bedeutung beigemessen wird und dafs wohl andere Ursachen (Temperatur, Cinder) die schlechteren Ausbeuten veranlassen.

J. Perino [3]) hat Sein Verfahren der Extraction schwefelkupferkaltiger Erze [4]) nunmehr auch zur *Aufarbeitung schwefelzinkhaltiger Erze* benutzt. Hierbei werden die Schwefelverbindungen bei niedriger Temperatur durch die sich zersetzenden Nitrate zu Sulfaten oxydirt, wobei die entweichenden Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen wieder auf Salpetersäure verarbeitet werden. Der Rückstand kann entweder zur Gewinnung von Sulfaten mit Wasser ausgelaugt werden, oder man röstet ihn direct ab und laugt dann aus.

Nach E. Reichardt [5]) enthielt ein *Zinkstaub* von geringerer Wirksamkeit 92,02 Proc. Zink, 2,46 Proc. Blei, 3,10 Proc. Cadmium, 0,24 Proc. Sand und 0,16 Proc. verbrennliche Substanz; der Rest bestand aus Kohlensäure.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 286 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 571. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 403 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1888, 2648. — [5]) Arch. Pharm. [3] 27, 752.

L. Bell[1]) eröffnete die diesjährige Versammlung der British ssociation in Newcastle mit einer interessanten Rede über *die ngewandte Chemie* in ihren Beziehungen zur *Eisenhüttenkunde*.

Im Journal of the Society of Chemical Industry[2]) wurde das *hweifsen des Eisens mittelst Elektricität* beschrieben. — Auch . C. Fish[3]) besprach die Geschichte und die Technik des *ektrischen Schweifsverfahrens* nach E. Thomson unter Hervor- bung seiner Vortheile und vielfachen Verwendbarkeit.

Aus einem Berichte in Dingler's Journal über *Neuerungen Eisenhüttenwesen*[4]), welcher hauptsächlichst die Beschreibung uer Oefen, Apparate und Vorrichtungen, sowie die Besprechung in technischer und commercieller Verhältnisse enthielt, konnte r Nachstehendes entnommen werden. Die Hüstener Gewerk- aaft in Hüsten brachte als Bindemittel für basische und feuer- ste Steine die Phenolate der Alkalien oder alkalischen Erden, wie der Magnesia in Vorschlag. — Leo hat aus Versuchen ge- nden, dafs man für Ofenwände nie ein besseres *Futter* als *iromerz* finden kann, da es weder schmilzt, noch von der hlacke angegriffen wird; für den Herd mufs jedoch ein anderes aterial gefunden werden.

T. Leman[5]) hat ein *Reinigungsverfahren für geschmolzenes sen* angegeben. Danach soll bei der Herstellung von Stahl- d Eisengufs die Desoxydation und Reinigung des geschmolzenen etalles derart bewirkt werden, dafs man dasselbe unmittelbar ch dem Uebergange in den flüssigen Zustand durch eine im ge- nmolzenen Zustande befindliche Legirung von geringem specifi- nen Gewichte, welche aus 15 Proc. Titan, 5 Proc. Wolfram, Proc. Mangan, 3 Proc. Silicium, 3 Proc. gebundenem Kohlen- off und 65 Proc. Eisen zusammengesetzt ist, nach dem Abstiche nsinken läfst.

C. Cochrane[6]) berichtete über ausführliche Versuche der

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 675, 709; Chem. Soc. Ind. J. 8, 782. — Chem. Soc. Ind. J. 8, 288 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 899 (Ausz.). — Dingl. pol. J. 272, 1, 61, 145. — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 1062 (D. R.-P. 521). — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 890 (Ausz.).

Verwendung von *Kalk* an Stelle von Kalkstein *im Converter* bei der Darstellung von *Eisen*.

Nach B. Kn. [1]) wird in Amerika ein neuer *Stahlprocefs* derart ausgeführt, dafs man in das Stahlbad im Bessemerconverter oder in das Bad im Flammenofen vor dem Abstich in die Pfanne Naturgas prefst, wodurch unter Dissociation des Gases einerseits eine Kohlung des Eisens, andererseits eine Reduction der Oxyde eintreten soll. Kohlenwasserstoffe von gleicher Elementarzusammensetzung wie die des Naturgases haben sich wegen ihrer zu niedrigen Dissociationstemperatur nicht bewährt.

A. Le Chatelier [2]) hat den Einflufs der *Temperaturen* auf die *mechanischen Eigenschaften von Eisen und Stahl* studirt und gefunden, dafs sich diese Metalle ganz anders verhalten als die übrigen Metalle. Es zeigen sich in den mechanischen Eigenschaften von Eisen und Gufsstahl zwei Modificationen an, von welchen die eine bei 80°, die andere bei ungefähr 240° sich bemerkbar macht.

An unten angeführter Stelle [3]) wurde die Zusammensetzung und Anwendung verschiedener Mittel zum *Löthen*, resp. *Schweifsen* von *englischem Gufsstahl* angegeben. Die Löthmittel bestehen dem Wesen nach aus Mischungen von Salmiak, Blutlaugensalz, Borax und Colophonium, während als Schweifspulver eine Mischung von Borax, Salmiak und weifsem Pech empfohlen wird. St. Mierzinski schlug einen *Löthpulver*zusatz aus 300 g Borax, 200 g Blutlaugensalz, 1 g Berliner Blau und 100 g schmiedeeisernen Feilspänen vor.

C. Caspar [4]) empfahl zum *Schmelzen von Tiegelgufsstahl* aus Granalien von reinem Flufseisen den Zusatz von Kienrufs und Magnesia.

J. H. Darby [5]) berichtete über die Erzeugung von *basischem Flammofen-Stahl* in eigens construirten *Oefen*.

A. Martens [6]) schrieb einen interessanten Aufsatz über das

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 823 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. **109**, 58. — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 420. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 255 (D. R.-P. 47 211). — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **8**, 546 (Ausz.). — [6]) Dingl. pol. J. **272**, 25.

erhalten von *Eisen* und *Eisenconstructionen im Feuer*, in welchem r die diesbezüglichen Versuche von Bauschinger[1]) und von I. Möller und R. Lühmann[2]) besprach.

T. Turner[3]) hat Studien über die *Anlauffarben*, welche beim *lärten des Stahles* auftreten, ausgeführt. Danach treten diese nlauffarben nur unter Luftzutritt bei 220 bis 320° auf. Dielben sind für gehärteten und nicht gehärteten Stahl, sowie ir Gufseisen gleich und unterscheiden sich nur durch den Glanz, elcher bei gehärtetem Stahl am gröfsten, bei Gufseisen am geingsten ist. Auch die Zeitdauer des Erhitzens von Eisen auf ine bestimmte Temperatur ist für die Farbe desselben von Einufs. Eine Eisensorte, welche längere Zeit auf 220° erhitzt wurde, t weicher, als wenn dieselbe nur kurze Zeit auf dieselbe Temeratur erhitzt wurde. Kohlenstoffreicher Stahl ist beim Erhitzen uf gleiche Temperatur empfindlicher als kohlenstoffarmer.

L. Löwenherz[4]) besprach eingehend die *Anlauffarben des tahls*, *Kupfers und Messings* auf Grund der von R. Schwirkus nd F. v. Liechtenstein in der physikalisch-technischen Reichsnstalt ausgeführten Versuche.

A. Ledebur[5]) beschrieb die Ursachen und Wirkungen der *Beiz- und Rostbrüchigkeit des Eisens*; Er fand, dafs durch Beizen es Eisens und Stahles mit Säure, bei deren Einwirkung Wasseroffentwickelung stattfindet, die Biegungsfestigkeit Einbufse ereiden kann, die Zugfestigkeit dagegen nicht. Durch längeres agern der gebeizten Stücke an einem trockenen Orte, oder urch kurze Erhitzung derselben, wird ihre ursprüngliche Festigeit beinahe vollständig wieder hergestellt. Durch Rosten wird in gleicher Einflufs wie durch Beizen ausgeübt, derselbe ist aber iel schwächer.

An unten angeführter Stelle[6]) wurde das *Emailliren* des *ufseisens* eingehend beschrieben.

---

[1]) Mittheil. a. d. mechan.-techn. Laboratorium in München, 1885, Heft 12; 387, Heft 15. — [2]) Verh. d. Ver. f. Gewbfl. 1887, 573. — [3]) Chem. News 0, 190. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 588 (Ausz.). — [5]) Daselbst, 520. — [6]) Chem. Centr. 1889a, 404 (Ausz.).

R. A. Hadfield[1]) hat Versuche über den Einfluſs des *Siliciums* auf die physikalischen Eigenschaften des *Schmiede- und Guſseisens* ausgeführt und die erhaltenen Resultate in zahlreichen Tabellen niedergelegt. Auf die Details dieser Arbeit muſs verwiesen werden.

Die zur Untersuchung des Einflusses von *Silicium* auf die Eigenschaften des *Stahles* eingesetzte Commission, bestehend aus Tilden, W. C. Roberts-Austen und T. Turner, berichtete[2]) an das Iron and Steel Institute über Versuche, welche R. A. Hadfield[3]) über den genannten Gegenstand ausgeführt hat.

Keep und E. Orton[4]) haben Studien über das in Nordamerika hergestellte *Ferrosilicium* gemacht und sind zu folgenden Schlüssen gelangt: Roheisen von jedem Siliciumgrad kann ohne bedeutende Verluste an Silicium oder anderweitige chemische Veränderung eingeschmolzen werden. Ferrosilicium verliert beim Umschmelzen etwas mehr Silicium, als die siliciumarmen Eisensorten; der Unterschied ist aber nicht nennenswerth. Beim Verschmelzen von siliciumreicherem Eisen mit Roheisenabfällen von geringem Siliciumgehalt bleibt praktisch alles Silicium in der Mischung, und alle Sorten von amerikanischem Ferrosilicium sind darin gleich. — Sie untersuchten auch einige Sorten von amerikanischem Ferrosilicium und erhielten folgende Werthe:

Bezeichnung	Silicium	Gebund. Kohlenstoff	Graphit	Mangan	Phosphor	Schwefel
Pencost . . .	12,08	0,06	1,52	0,76	0,48	Spur
Desgl.	10,34	0,07	1,92	0,52	0,45	Spur
Wellston . .	6,67	—	2,57	—	0,50	Spur
Desgl.	5,06	—	—	—	0,75	0,05
Globe	5,89	0,30	2,85	1,00	1,10	0,02
Desgl.	6,64	—	—	—	0,99	Spur

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 788; Chem. News 60, 273, 289, 299. — [2]) Separatabdruck. — [3]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 397 (Ausz.).

R. A. Hadfield[1]) beschrieb die Eigenschaften des *Mangan-hles.* Danach ist ein Stahl mit einem Gehalte von 0,37 Proc. hlenstoff und 4,45 Proc. Mangan nur im gegossenen Zustande imal weniger fest als Gufseisen, ist jedoch sehr dehnbar. Wird selbe Stahl geschmiedet, so erreicht er eine Festigkeit von a 60 kg pro Quadratmillimeter. Die Zähigkeit des Stahles er-cht ihr Maximum mit 10 bis 14 Proc. Mangan. Für Waggon-er eignet sich der Manganstahl besonders. Manganstahl ist nagnetisch, besitzt einen achtmal gröfseren elektrischen Wider-nd als gewöhnlicher Stahl oder Eisen und widersteht dem wasser ebenso gut, wie gewöhnlicher Stahl. — R. Aker-n[2]) besprach ebenfalls die Eigenschaften des nach Had-ld's Versuchen[3]) dargestellten *Eisenmanganmetalles.*

S. Kern[4]) hat zur Erzeugung eines *Ferromangans* mit ge-gem Kohlenstoffgehalt vorgeschlagen, das aus dem Ofen nmende, an Mangan reiche Ferromangan in dünne Schichten zugiefsen, nach dem Erstarren in einem Gemenge von 3 Thln. matit und 1 Thl. Kalk einzubetten und hierauf in Kästen aus fseisen zu erhitzen.

E. Mallard[5]) fand, dafs die neuerdings in der Technik ge-nnenen Legirungen von Eisen und Chrom (*Ferrochrom*) in agonalen Prismen krystallisiren. *Ferromangan*, mit über Proc. Mangan, krystallisirt in gleichen Formen, während an nganärmeren Legirungen Prismen von 112° 33′ beobachtet rden.

R. Busek[6]) hat gefunden, dafs die Schwierigkeit der Her-llung von *Chromlegirungen* (*Ferrochrom* und *Chromstahl*) in schweren Reducirbarkeit der Chromerze liegt. Stellt man fein gepulvertem Chromerz, fein gepulverter Bessemerschlacke d Theer Briquettes dar, in welchen der Kohlenstoff zur Reduc-n des Erzes ausreicht, so geben dieselben in der reducirenden mme des Hochofens leicht Chromlegirungen. Man kann da-

1) Chem. Centr. 1889a, 271 (Ausz.). — 2) Daselbst, S. 679 (Ausz.). — iehe vorstehenden Auszug. — 4) Chem. News 59, 75. — 5) Chem. Centr. 9a, 324 (Ausz.). — 6) Daselbst 1889b, 419 (Ausz.).

nach Ferrochrom mit einem Gehalt von 20 bis über 75 Proc. Chrom gewinnen, und dasselbe zur Herstellung von Chromstahl verwenden. Er besprach auch die Vor- und Nachtheile des Chromstahls und führte Festigkeitsbestimmungen mit ihm aus.

E. J. Ball und A. Wingham [1]) haben den Einflufs des *Kupfer*gehaltes auf die Zugfestigkeit von *Eisen und Stahl* geprüft und gefunden, dafs dieselbe mit dem Kupfergehalte zunimmt, und das Kupfer überhaupt das Eisen sehr hart macht.

V. B. Lawes [2]) hielt einen Vortrag über die Ursachen der *Corrosion der Eisenbekleidung* von Schiffen durch das *Seewasser* und die Mittel zur Verhütung derselben.

P. Gredt [3]) hat die *Bildungstemperatur der Hochofenschlacken* dadurch zu bestimmen gesucht, dafs Er Kieselsäure, Thonerde und Kalk (oder Magnesia) im Verhältnisse des Singulosilicates mischte, mit Dextrin formte und sodann mit Seeger'schen Normalkugeln [4]) im Porcellanbrennofen verglich. Auf die diesbezüglichen, in einer Tabelle zusammengestellten Resultate kann hier nur verwiesen werden.

Nach einem Patente [5]) der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler in Frankfurt a. M. gelingt es, das *Kobalt* und *Nickel aus Abfalllaugen* abzuscheiden, wenn man letztere mit Zink und gröfseren Mengen Cementkupfer behandelt. Das hierbei verwendete Cementkupfer, auf welchem sich das Kobalt und Nickel abscheidet, kann immer wieder von Neuem benutzt werden, wenn man dasselbe mit einer schwach sauren Kupfervitriollauge behandelt, welche die beiden Metalle aufnimmt. Zur Verarbeitung sind nur Chlorid enthaltende Abfalllaugen geeignet; liegen Sulfat enthaltende Laugen vor, so müssen dieselben vor der Verarbeitung mit Chlorkalium oder mit viel Kochsalz versetzt werden.

Nach H. Herrenschmidt und E. Capelle [6]) gelingt die industrielle *Trennung von Kobalt und Nickel* in folgender Weise:

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8. 546 (Ausz.). — [2]) Chem. News 59, 197, 210. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 519. — [4]) JB. f. 1886, 2088, 2148. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 176 (Pat. 45 193). — [6]) Bull. soc. chim. [2] 51, 79 (Ausz.).

Man löst das Mineral in einer Säure und fällt die Lösung mit einer ungenügenden Menge eines Alkalisulfides derart, dafs das Mangan nicht mit niedergeschlagen wird; oder man fällt das letztere vorher, in Gegenwart eines Chlorürs, mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat. Die Sulfide des Kobalts und Nickels werden dann bei Luftzutritt erhitzt und die Sulfate mit Soda gefällt; den Niederschlag trocknet und glüht man in einem Luftstrome und behandelt dann den Rückstand mit einer schwachen Säure, welche nur das Nickel auflöst. Um Spuren von Nickeloxyd in einem grofsen Ueberschufs von Kobaltoxyd zu erkennen, kann man mit Vortheil das Mikroskop benutzen, unter welchem sich das schwarze Nickeloxyd sehr deutlich von dem dunkelbraunen Kobaltoxyd unterscheiden läfst. Um andererseits Spuren von Kobalt in Nickel zu erkennen, läfst man einen Chlorstrom auf die in Wasser suspendirten Oxyde dieser Metalle einwirken; hierbei löst sich nur das Nickeloxyd auf.

G. Krüss [1]) hat, gestützt auf die Resultate Seiner wissenschaftlichen Untersuchung über das Nickel [2]), eine Methode zur *Zerlegung des technischen Nickels* und seiner Salze in *reines Nickel* (98 Proc.) und ein anderes *Element* *X* (etwa 2 Proc.) angegeben. Liegen X-reiche Gemische, resp. Auflösungen von Nickel und X vor, so versetzt man zur Trennung die neutralen Lösungen mit ammoniakalischem Ammoniumoxalat bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages und dann noch so lange mit geringen Mengen derselben Flüssigkeit, bis nach erneutem Zusatze und einigem Stehen nicht mehr weifses, basisches Oxalat des X ausfällt. Nachdem die überstehende Flüssigkeit eingedampft ist, wird ihr Rückstand stark geglüht und mit einer zur Lösung genügenden Menge Salzsäure versetzt. Hierauf wird in die Chloridlösung festes Aetznatron unter Erwärmen eingetragen, die Masse geschmolzen und die Schmelze in kaltes Wasser gebracht, wobei die Natriumverbindung des X-Oxydes in Lösung geht, während Nickelhydroxyd ungelöst bleibt. Letzteres mufs in einer

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1266 (D. R.-P. 48547); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 490 (Patent). — [2]) Siehe diesen JB., S. 469 f.

Säure gelöst, die Lösung mit solchen organischen Säuren, welche auch die Fällung des Aluminiums durch Alkalien verhindern, wie Essig-, Wein- oder Citronensäure, versetzt, und dann durch Natronlauge das Hydroxyd des Nickels oder durch Ammoniumoxalat Nickeloxalat gefällt werden. Hierbei wird alles X in Lösung gehalten, da durch die vorangegangenen Operationen schon der gröfste Theil desselben entfernt worden ist. Statt dessen kann man auch die Auflösungen des technischen Nickels in reines Nickel oder seine Salze und in das Element X resp. in seine Verbindungen zerlegen, indem man sie in Contact mit einem Metalle bringt, welches elektropositiver als Nickel selbst ist. Hierbei wird das Nickel (z. B. wenn eine Nickelsulfatlösung mit Zinkstaub erwärmt wird) als Metall gefällt, während die X-Verbindung unverändert bleibt.

A. Rohde [1]) hat Versuche über die Angreifbarkeit der *Nickelkochgeschirre* durch organische Säuren angestellt, wobei zwei- und vierprocentige Lösungen von Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Buttersäure, kalt und warm in Anwendung kamen. Die Einwirkung dieser Säurelösungen in der Kälte war ziemlich gleich; in der Hitze ergab sich jedoch für die concentrirteren Säuren ein gröfserer Gewichtsverlust der Geschirre. Mit Ausnahme der Buttersäure war ein wesentlicher Unterschied zwischen den anderen Säuren in Bezug auf die Stärke des Angreifens nicht wahrzunehmen. Durch alle Säuren wurden die Geschirre leicht angeätzt unter Auflösung von Nickel. Die von der Aetzung öfters zurückbleibende schwärzlich-braune Färbung rührt von einem Eisengehalt (bis 0,5 Proc.) des Nickelbleches her. Nach den Versuchsresultaten kann im Allgemeinen die Schädlichkeit der Nickelkochgeschirre verneint werden.

Leo [2]) berichtete über Veröffentlichungen von J. H. L. Vogt, betreffend auf Gasanalysen gegründete Untersuchungen von *Sulu- und Rohkupferschmelzungen* in Schachtöfen unter besonderer Berücksichtigung der metallurgischen Processe zu Röras und Skjäkerdal. Dieser Bericht gestattet keinen Auszug.

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 803 (Ausz.). — [2]) Dingl. pol. J. 272, 320, 428, 456.

W. Stahl [1]) hat das *Verhalten des Kupfers in den Flammen-ntemperaturen* studirt und gefunden, dafs mit steigenden Tem-raturen die Kupferoxydulbildung abnimmt, während das Gas-sorptionsvermögen des Kupfers mit der Temperatur und der inheit des Metalles zunimmt.

J. L. Zarman und J. F. Mac Caleb [2]) haben eine *Kupfer-lacke* untersucht, welche aus einer hellgelben Grundmasse eines ır sauren Silicates und darin ausgeschiedenen, rothen Kry-llchen von Kupferoxydul bestand. Die Schlacke enthielt Proc. Kieselsäure und 47,5 Proc. Kupferoxydul.

B. Rösing [3]) besprach das sogenannte *destillirte Blei* von r königl. Friedrichshütte in Oberschlesien. Dasselbe enthält ch einer Untersuchung von Röber 0,0007 Proc. Kupfer, 006 Proc. Antimon, 0,0013 Proc. Arsen, 0,0010 Proc. Eisen und uren von Zink, Silber, Wismuth und Nickel.

P. F. Frankland [4]) hat anläfslich mehrerer vorgekommener lle von Bleivergiftung in einer Stadt in Lancashire die *Wässer* r dort befindlichen zwei Leitungen untersucht und das Ver-lten derselben *gegen Blei* studirt. Das Wasser *A* kam aus bebautem Moorland, das Wasser *B* aus bebautem Gebiete und eideland; letzteres erhielt auch Zuflüsse aus einer Kohlen-ne. Die Zusammensetzung der Wässer in 100 000 Thln. war gende:

	A	*B*	Grubenwasser
Rückstand	7,80	13,40	45,92
Kohlenstoff } organische	0,158	0,248	0,066
Stickstoff } Substanz	0,028	0,030	0,017
Ammoniak	0,002	0,004	0,0
Nitratstickstoff	0,0	0,065	0,0
Chlor	1,1	1,1	1,0
Härte { temporäre	0,0	0,0	17,1
Härte { bleibende	3,5	7,1	17,7
Härte { gesammte	3,5	7,1	34,8

ır das Wasser *A* löste Blei auf, und zwar aus weiteren Röhren hr als aus engeren. Filtration durch Calciumcarbonat hatte

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 730. — [2]) Am. Chem. J. 11, 30. — [3]) Chem. Zeitg. 9, 695. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 241.

keinen Einflufs auf das Lösungsvermögen. Wurden gleiche Theile von *A* und Grubenwasser gemengt, so löste die resultirende Mischung kein Blei mehr auf. Ein Zusatz von Natriumcarbonat schützt vollkommen gegen den Angriff. Durch Kalkzusatz zum Wasser werden neue Bleiröhren geschont, aus alten Röhren wird jedoch mehr Blei aufgenommen, als ohne Kalkzusatz. Natriumphosphat ruft nur in sehr grofsen Mengen eine schützende Wirkung gegen Bleiangriff hervor. Durch Filtration über Sand, Kalkstein und Feuerstein wird die lösende Kraft des Wassers unter gleichzeitiger Vergröfserung der Härte, des Kieselsäure- und Kohlensäuregehaltes etwas herabgesetzt. — P. F. Frankland und W. Frew[1]) haben auch Versuche mit dem *Wasser von Dundee* ausgeführt und gefunden, dafs dieses sehr weiche und kaum eine verschwindende Härte besitzende Wasser gar keine lösende Wirkung auf alte *Blei*röhren ausübt, und neue Röhren nur in den ersten 24 Stunden, dann überhaupt nicht mehr angreift. Auch hier wirkt Natriumcarbonatzusatz schon von Anfang an günstig, und sogar Ammoniumnitrat setzt die lösende Kraft des Wassers auf Blei herab; ebenso wirkt erhöhter Druck auf das Wasser von Dundee, während destillirtes Wasser unter höherem Drucke mehr Blei auflöst, als sonst. Wird gekochtes, destillirtes Wasser nach dem Abkühlen einerseits mit Kohlensäure, andererseits mit Sauerstoff gesättigt, so löst das mit Sauerstoff gesättigte Wasser bei gewöhnlichem und besonders bei erhöhtem Drucke weniger Blei auf, als das kohlensäurehaltige Wasser. Versuche über die Einwirkung der Filtration des Wassers von Dundee über Feuerstein ergaben, dafs unter Aufnahme von Kieselsäure das filtrirte Wasser eine geringere lösende Wirkung auf Blei ausübte, diese Eigenschaft jedoch nach kurzer Zeit verloren ging. Auch destillirtes Wasser nahm unter gleichen Umständen Kieselsäure auf und löste dann viel weniger Blei, als ohne Filtration[2]).

T. Whitaker[3]) hat Versuche über die lösende Wirkung von *Bradford-Wasser auf Bleiröhren* ausgeführt und ist zu folgenden

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 247. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2524. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 638 (Ausz.).

Schlüssen gelangt: Die lösende Wirkung für Blei nimmt zu mit Abnahme seiner (temporären) Härte und umgekehrt; sie ist der anwesenden freien Säure (Kohlensäure oder Humussäure) zuzuschreiben. Corrodirte Bleiröhren geben an ein an und für sich unwirksames Wasser Blei ab. Druck verzögert schwach und Hitze steigert die Einwirkung, ebenso Luft und Kohlensäure. Das Blei kann aus dem Wasser durch einfache Filtration entfernt werden. Empfehlenswerth ist die Beimengung eines härteren Wassers vor der Filtration.

E. Rawson[1]) hat gefunden, dafs *Bleicarbonat* im destillirten *Wasser* unlöslich ist, sich jedoch in Gegenwart von freier Kohlensäure in diesem etwas auflöst. *Bleiphosphat* ist unlöslich, jedoch *Bleisulfat* etwas löslich im destillirten Wasser. Die freie Kohlensäure ertheilt dem Wasser die Eigenschaft, *Blei* aus Bleiröhren aufzunehmen, während Nitrate und Humussäuren ohne Einflufs sind. Die bleilösende Wirkung kohlensäurehaltigen Wassers kann aufgehoben werden durch Soda, Kalkhydrat, Natrium- oder Calciumphosphat (letzteres eignet sich besonders zur Reinigung des Wassers im Grofsen). Aus Versuchen ergab sich die schädliche Wirkung geringer Mengen von Blei beim Färben von Wolle im neutralen Bade in Folge der Bildung von Schwefelblei. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure tritt dieser Uebelstand nicht ein.

Nach T. T. P. B. Warren[2]) ist für die Aufnahme von *Blei* durch *Leitungswasser* auch der Durchmesser der Röhren von Einflufs, indem bei engen Röhren die Aufnahme des Metalles durch die gröfsere innere Reibung befördert werden soll.

J. Nevinny und A. Jolles[3]) fanden, dafs der Metallgehalt der *Sodawässer* am häufigsten aus den Erzeugungsapparaten, mitunter jedoch aus den *bleihaltigen Syphonverschlüssen* herstammt. Sie wiesen neben Blei auch Kupfer und Zinn im Sodawasser nach und fanden in Syphonköpfen 50 bis 70 Proc. Blei. Sie gaben auch die Grundsätze an, welche für die sanitäre

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 638. — [2]) Chem. News 59, 256. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 474 (Ausz.).

Ueberwachung des künstlichen Mineralwassers mafsgebend sein müssen. Hiernach sollen die Syphonverschlüsse im Maximum nur 10 Proc. Blei enthalten dürfen.

Im Journal of the Society of Chemical Industry [1]) wurde die *Aufarbeitung der Quecksilbererze* in Almaden beschrieben.

E. Honold [2]) empfahl zum *Entsilbern von Werkblei*, dasselbe im geschmolzenen Zustande in geeigneten Apparaten durch geschmolzenes Zink zu leiten.

B. Rösing [3]) hat das jetzt Honold [4]) patentirte Verfahren der *Werkbleientsilberung*, welches nichts als eine Umkehrung des *Parkes-Processes* ist, indem hierbei das Blei eine Schicht flüssigen Zinkes durchfliefst, schon im Sommer 1887 in gröfserem Mafsstabe, jedoch mit zweckmäfsigeren Apparaten, versucht. Die damals erzielten Ergebnisse waren ungünstige. — Honold [5]) schrieb hierauf eine Erwiderung, worauf Rösing [6]) nochmals Seine Einwürfe gegen das besprochene Werkbleientsilberungsverfahren darlegte.

L. Janin [7]) empfahl auf Grund ausgeführter Versuche die *Extraction des Silbers* (und des Goldes) aus den Erzen mittelst Cyankaliumlösungen.

C. Rössler [8]) beschrieb das *Feinmachen des Blicksilbers* und die Gewinnung des darin enthaltenen *Wismuths* nach dem patentirten Verfahren [9]) der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Rössler. Danach wird das blei- und wismuthhaltige Silber in einem Graphittiegel eingeschmolzen und mit einer Schicht Quarzsand überdeckt, in deren Mitte man Silbersulfat einrührt; die dickflüssige Schlacke enthält dann Blei- und Wismuthsulfat. Das hauptsächlich in die zuletzt abgehobenen Schlacken übergehende Wismuth wird aus diesem fein gemahlenen Material derart gewonnen, dafs man dasselbe mit Soda und Kohle schmilzt, das Metall zu Granalien giefst, letztere mit concentrirter Schwefelsäure kocht und nach dem Abkühlen das Sulfat in ver-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 708 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 396 (D. R.-P. 47 218). — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1059. — [4]) Diese Seite. — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 1427. — [6]) Daselbst, S. 1503. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 120 (Ausz.). — [8]) Chem. Centr. 1889b, 1002 (Ausz.). — [9]) D. R.-P. 45 194.

dünnter Schwefelsäure auflöst. Die vom Bleisulfat getrennte Lösung wird dann mit Cementkupfer vom Silber befreit und aus der klaren Wismuthlösung durch Erhitzen auf 50° das basische Wismuthsulfat, $Bi_2O_3 . 2SO_3 . 2H_2O$, gefällt. Letzteres wird nach dem Waschen mit Salzsäure übergossen und durch metallisches Eisen cementirt.

J. H. Pollok [1]) berichtete über die *Verarbeitung* schwer zu verhüttender *Golderze*. Danach werden dieselben nach dem Zerkleinern durch Schlämmen concentrirt, dann geröstet und in cylindrischen Apparaten der Einwirkung von Wasser und Chlorkalk unter Druck ausgesetzt. Das als Chlorid in Lösung gehende Gold wird dann mittelst Eisenvitriol ausgefällt.

S. B. Christy [2]) hat Versuche über die Verluste beim *Abrösten von Golderzen* und die *Flüchtigkeit des Goldes* ausgeführt. Danach ist die Flüchtigkeit des Goldes im Chlorstrome bei 100° fast Null. Ueber dieser Temperatur beginnt der Verlust auf ein bei etwa 250° liegendes Maximum zu wachsen, vermindert sich dann auf ein Minimum um die Temperatur unter Rothgluth herum und wächst hierauf abermals, aber langsam, zu einem Maximum bei oberhalb Schmelzhitze. Die Steigerung ist beständig zwischen Rothgluth und Weifsgluth. Bei beginnender Rothgluth ist der Verlust beinahe 0,05 Proc. in einer halben Stunde, in der Schmelzhitze beträgt derselbe fast das Dreifsigfache.

Im Journal of the Society of Chemical Industry [3]) wurde das *Vorkommen* und die *Verarbeitung der Platinmetalle* besprochen.

S. P. Thompson [4]) empfahl zur Erzeugung eines *galvanischen Platinüberzuges* eine auf 60 bis 90° erwärmte Lösung von 2 Thln. Platinchlorür, 16 Thln. Borax, 16 Thln. Natriumdicarbonat, 2 Thln. Chlorammonium und 150 Thln. Wasser. In dem stets neutral zu haltenden Bade wird als Anode Platin oder Kohle verwendet. Die Stromdichte soll ziemlich grofs sein.

A. Ledebur [5]) schrieb ein Hand- und Hülfsbüchlein über *die Legirungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 444. — [2]) Ber. (Ausz.) 1889, 729. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 710 (Ausz.). — [4]) Ann. Phys. Beibl. 13, 237. — [5]) S. Fischer's Verlag, Berlin 1890.

E. Schrader[1]) hat Studien über die *Structur der Legirungen* begonnen. Zunächst gab Er eine vollständige Aufstellung von Eigenschaften der Legirungen. Dann theilte Er jedoch auch Beobachtungen über die Abkühlungsgeschwindigkeiten von Cadmium-Zinn-Legirungen mit. Für den sogenannten constanten Schmelzpunkt Sp. α fand Schrader, daſs er nicht für alle Legirungen an derselben Stelle zu liegen scheint. Die Temperatur wurde an dieser Stelle für kurze Zeit stationär, stieg dann regelmäſsig und rasch um einen sehr bemerkbaren Werth und blieb in dieser Stellung während eines Zeitraumes constant, der bei verschiedenen Legirungen sehr ungleich war. Sp. β bedeutet für cadmiumreichere Legirungen nur eine Verzögerung im Temperaturgange, für zinnreichere Legirungen verhält er sich ähnlich dem Sp. α. Für cadmiumreichere Legirungen giebt es noch einen bei 111° liegenden dritten kritischen Punkt, Sp. γ.

W. Chandler Roberts-Austen[2]) hielt interessante Vorträge über *Legirungen*.

H. N. Warren[3]) beschrieb die *Herstellung* von verschiedenen Sorten *Magnesiumbronze* durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Magnesium unter einer Boraxschicht.

J. H. J. Dagger[4]) beschrieb die Darstellung von *Legirungen* des *Aluminiums* und *Siliciums* nach dem Cowles-Proceſs[5]). Er fand, daſs schon geringe Zusätze von Aluminium das Eisen unter Ausscheidung von Graphit und Herabsetzung des Schmelzpunktes guſsfähiger machen. Auch vermehrt die Gegenwart von Aluminium bis zu einer gewissen Grenze die Festigkeit des Gusses.

Tetmajer[6]) bestimmte die *Festigkeit* und *Dehnbarkeit* von *Aluminiumbronze* und *Aluminiummessing*[7]). Er fand, daſs insbesondere die Aluminiumbronze allen anderen Metallen (Guſsstahl) und Legirungen in Bezug auf Festigkeit weit überlegen ist.

J. M. A. Gérard-Léscuyer[8]) stellte *Aluminiumbronze*[9])

[1]) Ann. Phys. Beibl. 13, 451. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 120 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 3, 641. — [3]) Chem. News 60, 272. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 677. — [5]) JB. f. 1885, 2010, 2013, 2016. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 551 (Ausz.). — [7]) Vgl. diesen JB., S. 2611. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 491 (D. R.-P. 48040). — [9]) JB. f. 1886, 2018.

durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Thonerde, Kohle und Theer oder Syrup in einem eigenen Ofen vermittelst des elektrischen Stromes dar.

H. Ostermann und Ch. Lacroix [1]) haben sich die Herstellung von *nicht magnetischen Nickellegirungen* patentiren lassen. Danach kann man Nickel dauernd unmagnetisch machen durch Zusatz von (10 Proc.) Chrom. Eine in Ausdehnung, Elasticität und Bearbeitungsfähigkeit dem Stahl gleichende Legirung erhält man aus 800 Thln. Nickel, 150 Thln. Chrom, 40 Thln. Platin, 6 Thln. Blei, 2 Thln. Zinn und 2 Thln. Zink.

J. Riley [2]) hat durch Zusammenschmelzen von *Nickel* und *Stahl* in einem Martinofen verschiedene *Legirungen* dieser Metalle gewonnen und von denselben die Elasticitätsgrenze, die Bruchgrenze, die Dehnung und die Contraction bestimmt. Er erklärte die guten Eigenschaften des Nickelstahles unter Zuhülfenahme der Theorie von Chermoff, wonach im Stahl die Eisenkrystalle durch einen Cement von *Eisencarbid* [3]) verkittet seien.

Im Moniteur scientifique [4]) wurden die Herstellung und Zusammensetzung von *Deltametall* [5]), ferner die *Legirungen* von L. Weiller [6]) beschrieben, sowie auch die Zusammensetzung von *Siliciummessing* der Isabellenhütte zu Dillenburg und des *Mirametalles* von Klein, Schanzlin und Becker angegeben. Letztere zwei Legirungen bestehen aus:

	Siliciummessing	Mirametall
Kupfer	71,30	74,755
Zink	26,65	0,615
Blei	0,74	16,350
Zinn	0,57	0,910
Eisen	0,38	0,340
Silicium	0,14	—
Nickel, Kobalt	—	0,240
Antimon	—	6,785

1) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 550 (D. R.-P. 48622). — 2) Chem. Centr. 1889b, 645; Chem. Soc. Ind. J. 8, 547 (Ausz.); Dingl. pol. J. 273, 456; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 551. — 3) Vgl. JB. f. 1887, 2495. — 4) Monit. scientif. [4] 3, 160. — 5) JB. f. 1885, 2045, 2046. — 6) JB. f. 1884, 1715.

W. Sonne[1]) hat Seine Untersuchungen über eisenhaltige Legirungen, inbesondere das *Deltametall*[2]), auch an anderer Stelle veröffentlicht.

Zur Gewinnung von *Kupfereisenlegirungen* werden nach unten angegebener Quelle[3]) in einem Schmelztiegel die beiden Metalle unter Zusatz von 0,25 Proc. Mangan und 0,1 Proc. Holzkohle eingeschmolzen. Während des Schmelzens wird gerührt, dann nochmals Mangan und Kohle hinzugefügt und endlich noch 0,25 g Aluminium pro 1 kg Schmelzmasse hinzugebracht. Ist ruhiger Flufs eingetreten, so kann man die Schmelze in Formen giefsen.

Nach P. Mellmann[4]) gewinnt man *Phosphorkupfer*[5]) oder *Phosphorzinn*[6]), indem man die phosphorsäurehaltigen Materialien, wie Apatit, Phosphorit, Knochen, Thomasschlacken, mit der zur Bildung eines Mono- oder Disilicates erforderlichen Menge Sand, ferner mit dem entsprechenden Metalle oder Metalloxyde und Kohle zusammenschmilzt.

W. Feld und G. v. Knorre[7]) haben Ihr Verfahren zur Darstellung von *Siliciumkupfer*[8]) dahin abgeändert, dafs Sie nunmehr das Gemenge von Kupfer, Kupferoxyd, Kieselerde und Kupferchlorid (oder Kochsalz) nicht mit Kohle, sondern mit Theer zu faustgrofsen Stücken mischen, welche mit Holzkohlenpulver bestreut zunächst bei Rothgluth verkohlt und dann unter Zusatz von Holzkohle, Quarz und Kalk im Schachtofen niedergeschmolzen werden. In der angegebenen Vorschrift kann das Kochsalz auch durch Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Flufsspath ersetzt werden.

A. Sentex, C. Maréchal und A. Saurier[9]) haben nachstehendes Verfahren zur *Herstellung von Goldbronze* angegeben. Zinn wird mit 12 bis 15 Proc. Natronsalpeter, Kupfer mit Kalium-

---

[1]) Gewerbeblatt f. d. Grofsherzogthum Hessen 1888, 385. — [2]) JB. f. 1888, 2658. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 850 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 176 (D. R.-P. 45175). — [5]) JB. f. 1885, 2036, 2047. — [6]) Daselbst, S. 2047. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 417 (D. R.-P. 48029). — [8]) Dieser JB., S. 2608. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 190 (D. R.-P. 46580); Chem. Soc. Ind. J. 8, 199 (Ausz.).

nitrat, Cyankalium und Weinstein geschmolzen. Beide Metalle werden dann gemischt und ihnen 50 g eines Gemenges von gleichen Theilen Salmiak und Cyankalium zugefügt. Dann folgen noch Zusätze von 1 g Phosphorkupfer, 20 g Marseiller Seife und 1 g Natrium.

Nach C. Bülles [1]) erhält man eine *Legirung* von *Kupfer* oder *Zinn* mit *Arsen*, wenn man geschmolzenem Kupfer oder Zinn ein Stück Arsenik, welches in eine geschlossene Kupferhülse eingefüllt ist, hinzusetzt und die Schmelze nach tüchtigem Umrühren durch Eingiefsen in Wasser granulirt. Nach abermaligem Umschmelzen der Granalien wird die Legirung als Zusatz zur Herstellung von Bronze und anderen Legirungen verwendet, wodurch letzteren eine grofse Elasticität, Festigkeit und Dichtigkeit verliehen wird.

O. Kleinstück [2]) berichtete über die Untersuchung von *Zinn-Blei-Legirungen* durch Bestimmung des specifischen Gewichtes; Er kam auf Grund Seiner Versuche zu folgenden Endergebnissen: 1. Die specifischen Gewichte der im Handel vorkommenden Zinn-Blei-Legirungen zeigen zwar keine erheblichen Abweichungen von den berechneten specifischen Gewichten, müssen aber durch zahlreiche Untersuchungen genau ermittelt und auf ihre Unveränderlichkeit geprüft werden, wenn sie als sichere Grundlage für die Gehaltsbestimmung dieser Legirungen dienen sollen. 2. Das Pyknometer bietet ein hinreichend genaues Mittel, die specifischen Gewichte der Zinn-Blei-Legirungen behufs der Ermittelung ihres *Zinn*gehaltes zu bestimmen. Die zu erwartenden Fehler hängen wesentlich von der Empfindlichkeit der Wage ab, und deshalb müssen meist gröfsere Gewichtsmengen zur Untersuchung genommen werden.

A. French [3]) berichtete über eine *krystallinische Legirung von Kupfer*, *Zinn und Blei*, welche sich zufällig in einem Ofen gebildet hatte, sehr widerstandsfähig gegen Oxydation war und

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 174 (D. R.-P. 46214); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 72 (Patent). — [2]) Arch. Pharm. [3] 27, 628; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 460 (Ausz.). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 36.

von Salpetersäure unter Zurücklassung kleiner, unlöslicher Krystalle gelöst wurde. Die Zusammensetzung war folgende:

Pb	Cu	Sn	Sb	Fe	Si	S	Unlösl. Krystalle
66,89	11,32	10,22	3,70	0,75	2,09	0,53	4,50

Metalloïde; Oxyde; Säuren; Salze.

L. T. Thorne [1]) beschrieb einige *technische Verwendungen* des *Sauerstoffs*. Dieser wird mit Hülfe von Aetzbaryt in der Weise rationell hergestellt, daſs man Luft unter hohem Druck auf den erwärmten Baryt einwirken läſst und dann den absorbirten Sauerstoff bei der gleichen Temperatur im Vacuum frei macht. Eine Hauptverwendung dieses Sauerstoffs geschieht in der Bleicherei, indem derselbe die bleichende Wirkung des Chlorkalks wirkungsvoll unterstützt. Auch zur Reinigung von Leuchtgas an Stelle des Eisenoxyds, ferner zur Reinigung von Alkohol und zur Erzeugung hoher Temperaturen kann der Sauerstoff Verwendung finden.

F. C. G. Müller [2]) besprach die *Fabrikation von Sauerstoff* mittelst Baryumsuperoxyd. Danach ist diese Fabrikation erst technologisch bedeutungsvoll geworden, seit man erkannt hat, daſs die Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs ohne jeden Temperaturwechsel lediglich durch Vermehrung oder durch Verminderung des Gasdruckes erzielt werden kann. Er beschrieb einen hierzu geeigneten Apparat, vermittelst welchem man Sauerstoff mit nur 1 bis 2 Proc. Stickstoffgehalt leicht erhalten kann, und die Verwendungen dieses technischen Sauerstoffs.

Nach C. Jacoby [3]) erhält man *Wasserstoffgas auf trockenem Wege*, wenn man ein Gemenge von einem Gewichtstheil möglichst fein zertheilten Eisens mit zwei Gewichtstheilen Kalk-, Baryt-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 82. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 1000 (Ausz.). — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 630 (D. R.-P. 47079).

oder Strontianhydrat in Röhren, Cylindern, Kästen oder Retorten von Thon oder Eisen bis zum Glühen erhitzt. Die Einwirkung geht dann nach folgender Gleichung vor sich: $Fe + Ca(OH)_2 = FeO + CaO + 2H$.

W. Sonne[1]) veröffentlichte die Resultate der Untersuchung von 28 *Brunnen* und *Quellwässern des Grofsherzogthums Hessen.*

W. Thörner[2]) hat das *Wasser des Germania-Brunnens zu Schwalheim* in Hessen untersucht. Dasselbe besitzt eine Temperatur von 10° und ein spec. Gewicht von 1,0021 bei 15°. Ein Liter des Wassers enthielt in Grammen:

Chlornatrium	1,3572	Magnesiumdicarbonat	0,1916
Chlormagnesium	0,1376	Ferrodicarbonat	0,0035
Chlorkalium	0,0676	Manganodicarbonat	0,0003
Chlorlithium	0,0073	Thonerde	0,0020
Chlorammonium	0,0046	Kieselsäure	0,0160
Natriumsulfat	0,0769	Titansäure	0,0003
Natriumnitrat	0,0017	Oxydirbare Substanzen	0,0056
Natriumphosphat	0,0004	Freie Kohlensäure	2,8835
Calciumdicarbonat	0,8125		

H. Trillich[3]) untersuchte das Wasser des *Hauptbrunnens zu Münster am Stein*[4]). Dasselbe enthielt in 1000 Thln.: 6,60865 $NaCl$, 0,15197 KCl, 0,03304 $LiCl$, 0,01590 NH_4Cl, 1,03768 $CaCl_2$, 0,02435 $NaBr$, 0,00037 NaJ, 0,00043 $BaSO_4$, 0,01531 $SrSO_4$, 0,26157 $Ca(CO_3H)_2$, 0,04935 $Sr(CO_3H)_2$, 0,31879 $Mg(CO_3H)_2$, 0,00626 $Fe(CO_3H)_2$, 0,02385 SiO_2, 0,00168 Al_2O_3, 0,01245 freie CO_2 und Spuren von Manganoxydul, Borsäure, organische Substanzen, Kohlenwasserstoffgase. Die Temperatur der Quelle ist 30,6°.

E. Reichardt[5]) untersuchte das *Wasser der neuen Ottilienquelle in Suhl* in Thüringen. Dasselbe enthielt im Liter:

Chlornatrium	6,4520 g	Chlorcalcium	4,4402 g
Chlorkalium	0,1644 „	Chlormagnesium	0,0182 „
Chlorlithium	0,0278 „	Bromnatrium	0,0475 „

---

[1]) Gewerbeblatt f. d. Grofsherzogthum Hessen 1888, 333. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 309. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 896 (Ausz.). — [4]) Die Analyse von Mohr, 1853; nicht in den JB. übergegangen. — [5]) Arch. Pharm. [3] 27, 645.

Jodnatrium	0,00024 g
Rubidium	Spur
Cäsium	Spur
Calciumsulfat	0,5141 „
Calciumdicarbonat . .	0,0497 „
Baryumdicarbonat . .	0,00019 „
Strontiumdicarbonat .	0,00030 „
Ferrodicarbonat . . .	0,00039 g
Manganodicarbonat .	0,00018 „
Kieselsäure	0,0117 „
Organische Substanz .	0,0340 „

Freie Kohlensäure bei 13,1° und 760 mm B. = 5,780 ccm

F. Credner [1]) untersuchte den *Kohlensäuregehalt der Thermalsoolbäder in Bad Nauheim.* Die Untersuchung ergab für Bohrung Nr. 7 „großer Sprudel“ mit 28,75° für einen Liter Wasser bei 760 mm Barometerstand 580,39 ccm Kohlendioxyd bei 0° und 644,80 ccm Kohlendioxyd bei 30°; für Soole Nr. 12 bei 9° 228,91 ccm und bei 30° 254,08 ccm Kohlendioxyd. Er bestimmte auch den Gehalt der Kohlensäure und anderer Bestandtheile des Wassers in der Badewanne mit 500 kg Soole.

A. Theegarten [2]) untersuchte das *Wasser der heißen Quellen „Kujashewo“* und *„Jukari-Banja“* bei Sofia in Bulgarien. Die Temperatur dieser Wässer war 31, resp. 42,5° bei einer Lufttemperatur von 4°, die Zusammensetzung derselben die folgende. In 1000 Thln. Wasser waren enthalten:

	Kujashewo	Jukari-Banja
Chlorkalium	0,00290	0,00265
Chlornatrium	0,00676	0,00303
Magnesiumsulfat	0,00129	0,00084
Calciumsulfat	0,01061	0,01003
Natriumsulfat	0,00984	0,01693
Natriumcarbonat	0,05594	0,05546
Kieselsäure	0,03280	0,03590
Freie Kohlensäure	0,01102	0,01064

P. Rasenack [3]) analysirte ein *Mineralwasser* aus der Nähe *von Bimbia, Kamerun,* welches einen aus Schwefeleisen bestehenden Bodensatz enthielt und beim Stehen außer Schwefel noch Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie Eisenhydroxyd abschied. Die Dichte des Wassers betrug 1,0012 bei 15,5°, der Gesammt-Kohlensäuregehalt 1919,88 mg und der Schwefelwasserstoffgehalt 1,63 mg pro Liter. Ein Liter enthielt ferner in Milligrammen:

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 166 (Ausz.). — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 65, 81. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 166 (Ausz.).

Gesammtrückstand (180 bis 185°)	846,13
Glührückstand	743,40
K Cl	14,93
Na Cl	81,60
$NaHCO_3$	73,61
$Fe(HCO_3)_2$	59,43
$CaSO_4$	2,14
$Ca(HCO_3)_2$	496,05
$Mg(HCO_3)_2$	355,81
SiO_2	96,22
Al, Mn, Sr	Spuren
Sonstige Verbindungen und Phosphate	Spuren

E. Ludwig[1]) hat das Wasser verschiedener *Mineralquellen Bosniens* untersucht, und zwar 1. die *Therme von Ilidze* bei Sarajewo (Temperatur 39 bis 57°); 2. den *Säuerling von Kiseljack*; 3. *die Säuerlinge* in der Nähe von *Zepce*, und zwar 3a. denjenigen von *Bistrica* (Temperatur 18°), 3b. den *Eisensäuerling von Orahovica* (Temperatur 11°), 3c. den *Säuerling von Ljeskovica* und *die sogenannte Giftquelle* (Temperatur 21°); 4. die *Rjecicaquelle bei Maglaj* (Temperatur 14,4°); 5. den *Eisensäuerling von Sockovac* (Temperatur 24°); 6. den *Säuerling von Dragunje* (Temperatur 15°); 7. den *Säuerling von Kiseljack bei D. Tuzla*; 8. die *Jodquelle von Navioci bei Han Sibosica* (Temperatur 14°). Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	1	2	3a	3b	3c	4	5
K_2SO_4	0,344	0,625	0,179	0,018	0,172	0,398	0,043
$Na_2B_2O_4$	0,053	0,007	—	—	0,124	0,036	—
$SrSO_4$	0,030	0,069	$CaSO_4$	0,020	—	—	—
Na_2SO_4	8,191	15,692	0,889	0,282	0,975	0,552	0,027
Na Cl	0,144	—	1,157	0,158	5,77	1,589	0,026
$CaCl_2$	5,100	2,712	—	—	—	—	—
Unterschwefligsaures Calcium	0,019	—	—	—	—	—	—
Calciumphosphat	0,013	0,017	0,007	—	0,009	0,015	—
Calciumdicarbonat	10,666	27,707	6,104	0,848	5,649	1,305	0,262
Magnesiumdicarbonat	4,547	10,915	25,489	0,582	39,843	15,860	0,922
Eisendicarbonat	0,077	0,236	0,232	1,360	0,193	0,038	1,256
Mangandicarbonat	—	0,007	0,038	—	—	0,003	—
Natriumdicarbonat	—	—	0,361	—	0,638	14,609	0,061
Strontiumdicarbonat	—	—	—	—	—	0,005	—
Al_2O_3	0,012	0,002	0,006	—	0,004	0,0017	—
SiO_2	0,485	0,169	0,964	0,232	0,958	0,475	0,376
H_2S	0,039	—	—	—	—	—	—
CO_2	4,946	18,339	18,127	17,431	9,388	16,284	10,709
Li, Mn, NH_3	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Organische Substanz	0,152	0,204	0,004	0,303	0,029	0,078	0,117

[1]) Chem. Centr. 1889b, 264 (Ausz.).

	6	7	8
K_2SO_4	0,030	—	0,889
KCl	0,146	0,070	—
NaCl	3,266	1,795	384,334
$Na_2B_2O_4$	0,415	—	—
Natriumdicarbonat	14,384	1,483	—
Calciumphosphat	0,009	0,009	0,059
Calciumdicarbonat	6,395	1,879	—
Strontiumdicarbonat	0,078	Mangan-dicarbonat	0,025
Magnesiumdicarbonat	3,959	11,162	0,505
Eisendicarbonat	0,156	0,094	0,020
Al_2O_3	0,005	0,001	0,021
SiO_2	0,189	0,954	0,146
Mn, Li	Spur	Spur	Spur
Organische Substanz	0,260	0,172	—
Freie Kohlensäure	11,070	8,309	0,837
$SrSO_4$	—	0,176	—
Na_2SO_4	—	27,246	—
$CaCl_2$	—	—	30,759
LiCl	—	—	0,119
$MgCl_2$	—	—	29,487
$MgBr_2$	—	—	1,143
MgJ_2	—	—	0,099

Den Quellen 1 bis incl. 3c entströmt Kohlensäuregas. Das der Quelle 4 entströmende Gas enthielt 58,62 Proc. CO_2, 0,23 Proc. O und 14,15 Proc. N. Die Quelle 5 scheidet Kohlensäuregas aus, während der Quelle 6 ein Gasgemisch, bestehend aus 13,80 CH_4, 23,10 N und 63,10 CO_2, entströmt. Der Säuerling 7 entbindet ein Gasgemisch aus 43,42 Proc. CO_2 und 56,58 Proc. N, während das der Quelle 8 entströmende Gas aus 70,16 Proc. CH_4, 1,03 Proc. CO_2 und 28,81 Proc. N besteht.

J. A. Müller[1]) hat das *Wasser* der heifsen (45°) Quelle von

[1]) Ann. chim. phys. [6] 18, 140.

Hammam-es-Salahin in der Oase Biskra in Algerien analysirt und folgende Werthe gefunden. Das spec. Gewicht des Wassers bei 18,4° war 1,0057; in einem Liter desselben sind enthalten:

Kaliumsulfat	0,2219 g	Kieselsäure	0,0235 g
Natriumsulfat	1,0161 „	Ammoniak	0,0065 „
Chlornatrium	6,2046 „	Salpetrige Säure . . .	0,0006 „
Bromnatrium	0,0067 „	Salpetersäure	Spur
Chlorlithium	0,0362 „	Freie und halbgebundene Kohlensäure .	0,1339 „
Calciumsulfat	0,7743 „	Sauerstoff	0,75 ccm
Calciumcarbonat . . .	0,3362 „	Durch Pyrogallol nicht absorbirbares Gas .	15,75 „
Magnesiumsulfat . . .	0,0220 „		
Chlormagnesium . . .	0,2255 „		

G. Lunge[1]) liefs durch S. Wiernik eine kleine Probe (nicht ganz ein Liter) des *Wassers der Therme von El-Hamma*, einer Oase in der tunesischen Wüste, untersuchen. Das Wasser enthielt in einem Liter:

$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	NaCl
0,3850 g	1,0039 g	0,2745 g	0,1961 g	1,0563 g

Nach T. L. Phipson[2]) enthält das in der Nähe von Arsenkieslagern entspringende *Wasser von Court St. Etienne* 0,7 Gran *Arsensäure* in einer Gallone.

F. A. Gooch und J. E. Whitfield[3]) haben eine Untersuchung der *Wässer des Yellowstone-Nationalparkes* begonnen und bisher die Art der Sammlung und Versendung derselben, sowie die befolgten analytischen Bestimmungsmethoden beschrieben.

O. Petterson und K. Sondén[4]) haben das *Wasser* aus der *Stockholmer Wasserleitung* und dessen Quellen zu verschiedenen Jahreszeiten, sowie unter verschiedenen Verhältnissen untersucht und hierbei besonders die aus der Atmosphäre gelösten Gase berücksichtigt. Das Wasserleitungswasser enthielt immer $^1/_4$ bis $^1/_5$ Stickstoff mehr, als dasselbe aus der Luft hätte absorbiren können. Der Grund hiervon liegt in den Druckregulatoren, in welchen sich etwas Luft unter Druck im Wasser löst. Der Sauerstoff ist

---

1) Zeitschr. angew. Chem 1889, 366. — 2) Chem. News 60, 67. — 3) Daselbst 59, 113, 125, 153, 163. — 4) Biederm. Centr. 18, 577.

indessen nicht entsprechend vermehrt, sondern es ergab sich sogar ein Sauerstoffdeficit von 1 bis 3 ccm pro Liter. Der sehr schwankende Kohlensäuregehalt dieses Wassers ist in den Sommer- und Herbstmonaten höher als im Winter. Auch das Wasser der kleinen Bucht *Arstariken* und jenes des *Mälarsees*, sowie das Wasser des Sammelbrunnens am Ufer des *Arstarik* wurden untersucht. Im letzteren Wasser wurden 0,4 bis 0,7 ccm Sumpfgas pro Liter als constanter Bestandtheil gefunden.

E. Späth[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *hydrographischen Verhältnisse von Oberfranken* mit specieller Berücksichtigung des Frankenwaldes und Fichtelgebirges. Er theilte darin die *Analysen* der *Wässer* aus dem *Urthonschiefergebiete*, des *Saale-* und *Egerwassers*, des *Wassers* aus der *Nab* und der *Quellen aus der Devonformation, des Wassers des Haslachflusses, Kronachflusses und der Rodach*, ferner jenes des *rothen und weifsen Main* und des *vereinigten Maines* mit. Des Weiteren gab Er die *Analysen der Wässer aus der postcarbonischen* oder *Dyasformation* und diejenigen der *Trias* (*Leitungen der Stadt Kulmbach, mehrerer Brunnen, der Rodersberger und Allersdorfer Leitung, der Sasser Leitung, der Osterbrunnenquelle bei Seibothenreuth, der Fuchsteiner Leitung*). Die *Wässer* der *Quellen des Bades Steben* enthielten im Liter Gramme:

	Tempelquelle	Wiesenquelle	Max-Mariaquelle bei Langenau
Na_2O	0,026	0,02887	0,05144
K_2O	0,00058	0,00500	0,00654
SiO_2	vorhanden	vorhanden	0,0033
Cl	0,0018	0,00150	0,0355
SO_3	0,0033	0,00493	0,0055
FeO	0,02803	0,0249	—
MnO	0,0018	0,00152	—
CaO	0,1261	0,1460	0,5343
MgO	0,0419	0,03919	0,0146
Li_2O	0,06289	0,06014	0,0895
P_2O_5 und Al_2O_3	Spur	Spur	—
CO_2, gebunden und halbgebunden	0,35738	0,3853	} 3,27
CO_2, freie	1382,9 ccm	1124,6 ccm	

[1]) Chem. Centr. 1889b, 896.

J. Stoklasa[1]) hat Studien begonnen über die wahre Zusammensetzung eines aus verschiedenen krystallinischen und plastischen Gesteinsarten kommenden *Wassers* und zunächst Seine Ergebnisse bei der Untersuchung über die Beschaffenheit des Quell- und Brunnenwassers, welches aus *Iserschichten* entsprang (Kreideformation), mitgetheilt. Das untersuchte Wasser entstammte einer aus dem grobkörnigen Sandsteine von Litterbach (Leitomischler Bezirk) austretenden Quelle. Das Wasser enthielt im Liter Gramme:

	Cl	NH_3	N_2O_3	Organische Stoffe	Härte nach Clarc
15. Januar 1880 . .	0,0160	0,00084	Spur	0,0043	9,43°
20. Februar „ . .	0,0100	0,00092	„	0,0045	9,06°
14. März „ . .	0,0092	0,0002	0,0003	0,0051	9,00°
17. April „ . .	0,0094	0,0001	0,00042	0,0044	9,70°
17. Mai „ . .	0,0136	Spur	0,0080	0,0034	10,16°
19. Juni „ . .	0,0174	„	0,00092	0,0021	10,44°
13. Juli „ . .	0,0206	„	0,0010	0,0026	10,58°
16. August „ . .	0,0138	„	0,00083	0,0018	10,50°
21. Sept. „ . .	0,0172	„	0,00041	0,0009	10,32°
14. October „ . .	0,0180	0,0002	0,00030	0,00099	10,28°
8. Nov. „ . .	0,0164	0,00084	0,00022	0,0024	10,00°
19. Decbr. „ . .	0,0152	0,00104	Spur	0,0028	9,06°

Der Sandstein enthielt: In Salzsäure löslich: 0,104 Proc. Kali, 0,214 Proc. Natron, 0,374 Proc. Magnesia, 12,170 Proc. Kalk, 3,059 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 4,173 Proc. Kieselsäure, 0,010 Proc. Schwefelsäure, 6,348 Proc. Kohlensäure, 0,022 Proc. Phosphorsäure und 0,015 Proc. Chlor; in Salzsäure unlöslich: 0,285 Proc. Kali, 0,136 Proc. Natron, 0,514 Proc. Magnesia, 1,302 Proc. Kalk, 6,204 Proc. Eisenoxyd und Thonerde und 60,603 Proc. Kieselsäure. Nach Stoklasa verursachen die Sonnenstrahlen im Frühjahre eine stärkere Oxydation des in der Luft verbreiteten *Ammoniaks* zu Salpetersäure. Derselbe fand schon in den Jahren 1878 und 1879 in Wien, dafs das Sonnenlicht sämmtliches Ammoniak des Schneewassers beim Schmelzen in Salpetersäure umwandelt, während beim Gefrieren des letzteren im Dunkeln die *Salpetersäure* sich wieder in Ammoniak umsetzte.

[1]) Biederm. Centr. 18, 721.

C. Schmidt [1]) hat Seine *hydrologischen Untersuchungen* [2]) fortgesetzt und nunmehr das *Wasser des Süſswassersees der Insel Kildin*, 20 Werst östlich von der Mündung der Kolabucht ins Eismeer, das *Eismeerwasser der Murmanenküste*, das Wasser der *Thermen von Saniba* [3]) am nordwestlichen Abhange des Kasbek beim Genaldongletscher (8000 Fuſs Meereshöhe), das *Schwefelwasser zu Smordan*, 36 Werst vom Zusammenflusse der Memel und Muhs zur kurischen Aa bei der Stadt Baucke, das *Schwefelwasser von Barkowtschina* im Kreise Lepel des Gouvernements Witebsk, sowie das *Eisenwasser von Barkowtschina* untersucht.

	1 000 000 g Kildin-Binnensee-wasser enthalten g	71939,25 g Eismeerwasser der Murmanen-küste enthalten g
Chlorkalium und Chlorrubidium .	52,43	43,83
Chlornatrium	1930,41	1970,69
Calciumsulfat	77,91	93,44
Magnesiumsulfat	184,64	162,45
Chlormagnesium	256,54	228,44
Brommagnesium	Spur	3,86
Calciumphosphat	2,07	1,19
Calciumdicarbonat	137,33	4,29
Eisendicarbonat	8,60	0,20
Kieselsäure	2,84	1,27

[1]) Sitzungsberichte der Dorpater Naturforscher-Gesellschaft 1889, IX, 2 bis 19. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2537. — [3]) Ausführlicher Bull. de l'Academie imp. des sciences de St. Petersburg XIII, 27.

Thermen von Saniba:

	I. Volumgewicht 1,00538 Temperatur = 55° 1 000 000 g Wasser enthalten g	II. Volumgewicht 1,00603 Temperatur = 50° 1 000 000 g Wasser enthalten g
Rubidiumsulfat	5,03	5,41
Kaliumsulfat	186,67	198,20
Chlorkalium	364,35	415,62
Chlornatrium	5385,42	5531,90
Chlormagnesium	134,80	332,98
Brommagnesium	3,38	3,39
Calciumphosphat	0,42	0,57
Calciumdicarbonat	1006,69	1058,31
Magnesiumdicarbonat	89,31	274,44
Eisendicarbonat	21,68	13,82
Kieselsäure	11,70	31,02

Schwefelwässer von Barkowtschina und Smordan:

	Barkowtschina 1 000 000 g Wasser enthalten g	Smordan 1 000 000 g Wasser enthalten g
Kaliumsulfat	8,94	14,74
Natriumsulfat	10,80	37,36
Ammoniumsulfat	—	4,89
Calciumsulfat	4,90	1635,79
Chlornatrium	—	16,73
Chlorcalcium	3,07	—
Calciumsulfhydrat	3,24	16,28
Calciumphosphat	—	0,54
Calciumdicarbonat	145,44	641,69
Magnesiumdicarbonat	102,82	136,06
Mangandicarbonat	—	0,83
Eisendicarbonat	2,52	0,74
Kieselsäure	9,88	4,00

Eisenwasser von Barkowtschina. (1 000 000 g Wasser enthalten):

Kaliumsulfat	3,69 g	Calciumdicarbonat	267,26 g
Chlorkalium	2,04 „	Magnesiumdicarbonat	101,02 „
Chlornatrium	6,66 „	Eisendicarbonat	10,65 „
Natriumnitrat	3,93 „	Kieselsäure	13,17 „
Natriumdicarbonat	4,53 „		

Th. Wetzke [1]) veröffentlichte folgende *Spreewasseranalysen*:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

M. Kubly [2]) untersuchte und besprach das *Dnjeprwasser* in Kiew. Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

In 100 Litern Wasser sind enthalten in Grammen:

Ort der Entnahme des Wassers	Fester Rückstand bei 100°	Asche	Organische Substanz (Glührückstand)	Verbrauch von Kaliumpermanganat	Diesem entsprechende Sauerstoffmenge	Suspendirte Substanzen	Salpetersäure	Salpetrige Säure	Ammoniak
Im Hauptbett:									
Gegenüber dem Nordende der Truchanow-Insel, Mitte	17,90	13,50	4,40	4,51	1,142	1,22	Nicht gefunden	Nicht gefunden	Spuren
Gegenüber der Badeanstalt von Medetzki, Mitte	17,84	12,44	5,40	4,71	1,191	1,32			
Bei der Badeanstalt, vom Ufer	17,42	11,82	5,60	4,92	1,245	1,50			
Zwischen den Brücken, Mitte	18,18	13,18	5,00	4,61	1,166	1,38			
1 1/2 Werst unterhalb der Eisenbahnbrücke, Mitte	18,16	12,96	5,20	4,69	1,186	1,52			
3 Werst unterhalb dieser Brücke, Mitte	18,50	14,38	4,12	4,46	1,128	1,44			
Im Arm des Dnjepr, in welchen die Lybedj mündet:									
1 Werst unterhalb der Mündung der Lybedj	18,88	13,76	5,12	5,12	1,295	1,09			0,0125
3 Werst unterhalb der Mündung der Lybedj	20,04	13,72	6,32	5,47	1,383	0,84	Spur		0,020
Aus der städtischen Wasserleitung:									
Proresnaja Strafse	17,88	—	—	4,92	1,245	Spur	Nicht gefunden		Spur

[1]) Dingl. pol. J. 273, 423. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 35, 49.

Ein Liter Wasser enthält in Milligrammen:

Benennung der Schöpfquelle	Suspendirte Stoffe	Davon verbrennlich	Gesammtrückstand	Verbrauch an Kaliumpermanganat	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Kali	Natron	Glühverlust	Ammoniak
Spreequelle	5,0	2,5	114,0	8,22	4,36	8,75	1,72	25,00	1,22	—	20,0	—
Spreehäuschen	—	—	144,0	6,96	4,52	8,75	—	20,00	—	—	24,0	—
Wiesenthal	1036,0	384,0	1111,0	165,74	4,36	69,16	250,72	282,50	211,72	50,57	304,0	0,52
Ebersbach, oberhalb } Wünsche's Fabrik	208,5	73,0	880,0	70,22	4,66	36,45	181,79	167,50	65,81	75,23	174,0	0,52
„ unterhalb } Wünsche's Fabrik	51,0	14,0	474,0	62,63	4,38	36,45	24,01	120,00	24,12	35,14	166,0	0,56
Vor Neusalza	16,0	5,0	176,0	32,00	4,43	19,52	13,72	27,50	—	—	41,0	0,62
Hinter Neusalza	7,0	2,0	196,0	33,21	4,52	26,63	22,96	40,00	—	—	—	0,62
Vor Postwitz	Spur	—	128,0	22,14	4,52	12,42	8,58	27,50	—	—	20,0	0,54
Hinter Postwitz	6,5	5,5	129,0	22,14	4,50	12,42	10,15	30,00	—	—	20,0	0,54
Döbschütz	5,0	—	138,0	21,00	4,36	12,42	7,72	40,00	—	—	32,0	0,54
Sinkwitz	13,0	7,0	131,0	28,41	4,52	12,20	10,29	35,00	—	—	25,0	0,58
Schlungwitz	17,0	4,0	148,0	25,62	4,52	15,98	13,72	37,50	—	—	26,0	0,62
Grubschütz	17,5	9,0	178,0	24,67	4,32	16,96	14,58	40,00	—	—	26,0	0,62
Schüler-Weinberg	21,5	11,5	140,0	21,12	4,50	17,75	13,72	65,00	7,72	15,79	22,0	0,62
Brücke zum heiligen Geist	7,5	2,0	228,0	26,57	4,32	17,75	12,01	50,00	6,75	61,12	27,0	0,82
Wasserkunst	32,0	24,0	226,0	27,21	4,32	17,75	11,15	40,00	6,75	58,47	32,0	0,86
Seidau	Spur	—	160,0	22,77	4,50	17,75	11,15	40,00	6,37	18,26	32,0	0,92
Kupferhammer	22,0	14,0	156,0	25,94	4,96	22,08	13,72	40,00	6,56	22,06	32,0	1,52
Nimschütz	3,0	1,0	144,0	21,63	4,44	17,75	11,15	40,00	5,86	15,85	29,0	0,56
Klix	9,0	6,0	166,0	31,63	—	19,26	13,54	—	—	—	40,0	—

A. Theegarten[1]) untersuchte das *Wasser der Sammelbrunnen der Samara'schen Wasserleitung* und theilte auch die Analysenergebnisse der Untersuchung des *Wolga-Reservoirwassers* von J. W. Spadi mit. Die erhaltenen Resultate waren folgende. In 100000 Thln. Wasser sind enthalten:

	Wasser des Wolga-Reservoirs	Wasser der Sammelbrunnen
Chlorkalium	1,55	0,53
Chlornatrium		13,97
Calciumcarbonat	10,16	21,44
Magnesiumcarbonat	5,33	4,28
Calciumsulfat	9,47	17,89
Magnesiumsulfat	fehlt	10,50
Natriumsulfat	3,22	3,30
Eisenoxyd und Thonerde	0,19	0,19
Kieselsäure	1,01	1,13
Freie Kohlensäure	fehlt	0,13

F. Clowes[2]) hat in den *Ableitungsröhren eines Grubenwassers* einen dicken, aus abwechselnd braunen und weifsen Schichten bestehenden, amorphen Belag gefunden, welcher im Wesentlichen *Baryumsulfat* neben geringen Mengen Strontiumsulfat, Gyps, Kieselsäure, Thonerde und Eisen enthielt. Das gleichzeitig durch die Röhre geflossene Wasser enthielt keine Spur von Baryum oder Strontium.

Nach Traube[3]) kann man *Wasserstoffsuperoxyd* erhalten, wenn man *Zink-* oder *Cadmiumamalgam* (1 Thl. Zink oder Cadmium auf 1000 Thle. Quecksilber) mit Luft und Kalkmilch schüttelt und den entstehenden Niederschlag von Zinkoxydkalk und Calciumhyperoxyd mit Säuren zerlegt, die mit Zink- und Calciumoxyd unlösliche Verbindungen bilden.

Nach A. Gawalowski[4]) verfährt man zur Herstellung von reinem *Wasserstoffsuperoxyd* in folgender Weise: Käufliches, technisches Baryumsuperoxydhydrat wird nach und nach in zweiprocentige Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction eingetragen;

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 417, 433. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 46, 368. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1266 (D. R.-P. 48542); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 463 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1889b, 103 (Ausz.).

man filtrirt dann, versetzt das Filtrat mit reinem Barythydrat bis zur alkalischen Reaction, filtrirt abermals, fügt viel Barytwasser zu und läfst bedeckt im gekühlten Glase acht bis zehn Stunden stehen. Der Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat wird dann abfiltrirt, mit einprocentigem Barytwasser gewaschen und im feuchten Zustande in kleinen, durch vorherige Titration bestimmten Mengen in gut gekühlte 15 procentige Schwefelsäure eingetragen. Die *Bestimmung* des Wasserstoffsuperoxydes geschieht am besten im Scheibler'schen Kohlensäureapparat mittelst Kaliumpermanganatlösung.

C. F. Göhring [1]) beschrieb die Verwendung des *Wasserstoffsuperoxydes* in der heutigen Praxis, insbesondere in der Bleicherei der Wolle. Er empfahl zum Schlusse dem Wasserstoffsuperoxyd den kürzeren und bezeichnenderen Namen *Wasseroxyd* zu geben.

C. Winkler [2]) empfahl nach dem jedesmaligen Gebrauche des *Apparates* zur *Chlorgas-Entwickelung* [3]), in welchem Chlorkalkwürfel verwendet werden, etwas Luft einzublasen, welche dann als nicht absorbirbare Gasschicht zwischen der Chlorkalkfüllung und der Säure stehen bleibt, wodurch die allmählich eintretende Selbsterschöpfung des Apparates vermieden wird.

Nach einem Verfahren von C. Heinzerling und J. Schmidt [4]) zur Darstellung von *concentrirtem Chlorgas* aus verdünnten Chlorgasgemischen, werden letztere in auf 0° abgekühltes Wasser oder in ebenso stark gekühlte Lösungen von Kochsalz, Glaubersalz, Chlormagnesium, Chlorkalium, Magnesiumsulfat oder verdünnte Salz- oder Schwefelsäure geleitet; das sich bildende Chlorhydrat wird dann von der Flüssigkeit getrennt und zersetzt, wodurch sich concentrirtes Chlorgas erhalten läfst.

Solway und Co. [5]) haben ein neues Verfahren zur Darstellung von *Chlor* und *Chlorkalk* angegeben. Danach wird Chlor neben wenig Salzsäure durch Erhitzen von Metallchlorüren, besonders von Chlorcalcium, mit vorher calcinirtem Thon in einem

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 560. — [2]) Ber. 1889, 1076. — [3]) JB. f. 1887, 371 f. — [4]) Ber. (Ausz.) 1889, 151 (D. R.-P. 45 620). — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 800 (D. R.-P. 47 204); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 293 (Patent).

eigens hierfür construirten Ofen erhalten. Die Absorption des mit Kohlensäure gemischten Chlors geschieht durch Kalkmilch. Der so entstehende flüssige Chlorkalk wird mit der sich zuerst in geringer Menge beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Thon bildenden Salzsäure zersetzt und das sich hierbei entwickelnde concentrirte Chlorgas zur Erzeugung von trockenem Chlorkalk verwendet.

D. Gamble[1]) hat für den *Weldon-Pechiney-Procefs*[2]) einen rotirenden Ofen angegeben.

G. Eschellmann[3]) besprach die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden und Processe zur Gewinnung von *Chlor* und *Chlorwasserstoffsäure* aus *Chlormagnesium*[4]) und die Aussichten für dieselben in Bezug auf die Verhältnisse von Stafsfurt.

Th. Schlösing[5]) schlug zur Darstellung von *Chlor* aus *Chlormagnesium* vor, das durch Eindampfen erhaltene körnige Chlormagnesium zur weiteren Entwässerung in einem Strome von Chlorwasserstoff zu erhitzen. Hierzu kann das vom Wasserdampf befreite Chlorwasserstoffgas verwendet werden, welches sich direct beim weiteren Trocknen des wasserhaltigen Chlormagnesiums entwickelt. Derart soll ein vollkommen wasserfreies Chlormagnesium erzielt werden, welches beim Erhitzen auf dunkle Rothgluth im Luftstrom ein 30 Volumprocente Chlor enthaltendes Gasgemenge liefert.

Nach einem Patente[6]) der Actiengesellschaft Solway-Werke in Bernburg wird bei dem Verfahren der Gewinnung von *Ammoniak*, *Salzsäure* und *Chlor* aus *Chlorammonium* von L. Mond[7]) die Verflüchtigung des Chlorammoniums wesentlich befördert durch Zusatz von Chlorzink, durch Druckverminderung oder durch Einleiten von Wasserdampf und Kohlensäure. Da bei diesem Verfahren einige Oxyde, besonders die Magnesia, etwas Wasser zurückhalten, welches bei der späteren Behandlung der

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 776 (Engl. Pat. 11581). — [2]) JB. f. 1885, 2054 f. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 401 (Ausz.); Chem. Zeitg. 1889, 214; Monit. scientif. [4] 3, 779. — [4]) JB. f. 1885, 2054 f. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 88 (D. R.-P. 44508). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 344 (D. R.-P. 47514). — [7]) JB. f. 1887, 2539.

Chlorverbindungen mit Luft Anlaſs zur Bildung von Salzsäure giebt, so sollen die genannten Chlorverbindungen entweder vor der Behandlung mit Luft im Kohlensäurestrom oder im Vacuum erhitzt werden, bis alle Salzsäure entwichen ist, oder es werden die Chlor enthaltenden Gase über Oxyde geleitet, welche die Salzsäure binden und vom Chlor nicht angegriffen werden.

F. Hurter[1]) besprach in einem Vortrage die Vorgänge und das zweckmäſsige Verfahren der Abscheidung von *Salzsäure* aus *Gasgemischen* und kam zu dem Schlusse, daſs zur zweckmäſsigen Condensation nicht nur die vorherige Abkühlung des Gases, sondern auch die der absorbirenden Flüssigkeit gehört.

Zur Abscheidung von *Arsen aus Salzsäure* soll man nach M. N. d'Andria[2]) die Säure in einer Stärke von 20 bis 30° Tw. bei ungefähr 60° F. mit feuchtem, gefälltem Zinksulfid behandeln, wodurch das Arsen als Sulfid gefällt wird.

L. Ducher[3]) beschrieb und empfahl das Verfahren der *Reinigung arsenhaltiger Salzsäure* und *Schwefelsäure* mit Schwefelnatrium oder mit Sodarückständen. Er prüfte verschiedene mit arsenhaltigen Säuren hergestellte Präparate (Eisenchlorid, gefälltes Tricalciumphosphat, Monocalciumphosphat, Calciumlactophosphat, Weinsäure und Citronensäure) auf ihren Arsengehalt und fand in allen mehr oder weniger dieses giftigen Elementes.

Nach einem Patente des Salzbergwerkes Neu-Staſsfurt in Löderburg bei Staſsfurt[4]) wurden zur Darstellung von *Brom* die *brommagnesium*haltigen Chlormagnesiumlaugen (Carnallitmutterlaugen) mit Magnesiableichflüssigkeit (erhalten durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheilte Magnesia) und mit Salzsäure, Schwefelsäure oder einer anderen Säure vermischt, worauf das Brom durch Wasserdampf abdestillirt wird.

E. W. Parnell und J. Simpson[5]) haben folgendes Verfahren zur Gewinnung von *Schwefel aus Schwefelwasserstoff* angegeben: Der Schwefelwasserstoff wird mit ungenügenden Mengen

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 8, 861. — 2) Chem. Zeitg. 1889, 630 (Engl. Pat. 17 908). — 3) Monit. scientif. [4] 3, 1273. — 4) Ber. (Ausz.) 1889, 173 (D. R.-P. 46 320). — 5) Chem. Soc. Ind. J. 8, 284 (Engl. Pat. 4648).

Luft verbrannt und durch Abkühlung der Gase Schwefel und Polythionsäuren gewonnen. Die noch Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase leitet man dann in wässerige, schweflige Säure, wobei sich abermals Polythionsäuren neben Schwefel abscheiden; der letztere wird abgeschieden und die Lösung der Polythionsäuren der continuirlichen Behandlung mit schwefelwasserstoffhaltigen Gasen unterworfen. Das zuerst abgeschiedene Gemenge von Schwefel und Polythionsäuren wird dann mit Alkalirückständen neutralisirt und überhitztem Dampf ausgesetzt, wodurch von Neuem Schwefel und schweflige Säure gewonnen werden.

Dieselben[1]) haben nunmehr gefunden, daſs man bei Ihrem Proceſs der Gewinnung von *Schwefel aus Sodarückständen*[2]) nur die Hälfte des benöthigten Chlorammoniums verwenden kann, wenn man unter Druck und bei genügend hoher Temperatur mit Wasserdampf arbeitet.

A. M. und J. F. Chance[3]) haben für Ihren Proceſs der Gewinnung von *Schwefelwasserstoff* aus *Sodarückständen* vermittelst hochprocentiger Kalkofenkohlensäure[4]) einen geeigneten *Apparat* angegeben.

Jas. Hargreaves, T. Robinson und Jno. Hargreaves[5]) haben Verbesserungen in der Behandlung und den Apparaten zur Darstellung von *Schwefelwasserstoff* und anderen Producten aus *Sodarückständen* angegeben. Danach werden diese letzteren mit Thon gemengt und in Ziegel geformt, zuerst mit überhitztem Dampf behandelt, um Schwefelwasserstoff zu gewinnen und dann zur Bildung von Cement weiter erhitzt. Bereits oxydirte Rückstände sind vorher mit Kohle zu reduciren. Für die Zersetzung der Alkalirückstände gaben Sie einen Apparat an und empfahlen die dabei erhaltenen Rückstände zur Cementfabrikation zu verwerthen.

E. Némethy[6]) hat sich eine *Vorrichtung zur Erzeugung von*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 193 (Engl. Pat. 2831). — [2]) JB. f. 1885, 2073. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 118 (Engl. Pat. 1495). — [4]) JB. f. 1888, 2686. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 118 (Engl. Pat. 1371). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 553 (D. R.-P. 48 285).

kaltem, trockenem und schwefelsäurefreiem *Schwefeldioxyd* patentiren lassen.

G. Lunge[1]) machte zur Ausnutzung der *Wärme der Pyritofengase* den Vorschlag, die Röstgase zuerst zur Concentration von Kammersäure, durch indirecte Erhitzung in Pfannen oder Bleiröhren, zu verwenden, und sie erst dann, schon zum Theil abgekühlt, in den Glowerthurm eintreten zu lassen. Er beschrieb auch eine ähnliche Einrichtung aus der Düngerfabrik H. und E. Albert zu Biebrich, woselbst die Wärme der Pyritofengase zur Erwärmung von Luft benutzt wird, welche zum Betriebe einer Trockeneinrichtung Verwendung findet.

W. Minor[2]) hat Versuche angestellt, um Aufschlufs zu erhalten über die Ursachen des verschieden raschen und verschieden vollständigen *Abröstens der Zinkblenden.* Dieselben ergaben, dafs diejenigen Blenden ihren Schwefel am leichtesten abgaben, deren Eisengehalt ein geringerer war. Je reiner also die Blende ist, um so schneller scheint an ihr der Röstprocefs vollzogen zu werden.

E. Sorel[3]) fafste die Resultate Seiner Studien über die *Fabrikation der Schwefelsäure*[4]) in folgenden Sätzen zusammen: Die auf einander folgenden Oxydationen und Reductionen der nitrosen Producte, welche die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure bewirken, haben Veränderungen in der Hydratation der im Gasstrome suspendirten Schwefelsäure zur Ursache. Diese Schwankungen in der Hydratation sind in den gewöhnlichen Apparaten durch Schwankungen der Temperatur bedingt und stehen in unmittelbarer Beziehung zu diesen. Man kann die Wirksamkeit der Apparate zur Darstellung der Schwefelsäure verbessern, indem man an bestimmten Punkten die Concentration der in Berührung mit dem Gase befindlichen Säure künstlich erhöht und an benachbarten Punkten diese denitrirt, so dafs man den Austausch der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes zwischen benachbarten Punkten beschleunigt. Dies würde bei

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 297. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1602. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 510 (Ausz.). — [4]) Vgl. G. Lunge, diese Seite, oben.

industrieller Anwendung ermöglichen, dafs die ersten Einrichtungskosten und der von dem Werke eingenommene Raum verringert werden, und würde gleichzeitig den Betrieb regelmäfsiger gestalten.

A. Schertel[1]) hat durch Versuche die Beobachtung von Lunge und Naef[2]), dafs die *Bildung der Schwefelsäure* nur in den ersten Hälften der Bleikammern vor sich geht, bestätigt gefunden. Er erklärte dieses aus der Theorie des Bleikammerprocesses von Lunge[3]), insbesondere durch die Bildung und Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure.

G. Lunge[4]) besprach eingehend die Arbeiten von A. Schertel[5]) und besonders von Sorel[6]) über die *Reactionen in der Bleikammer* und erklärte sich im Wesentlichen mit den Anschauungen des Letzteren einverstanden. Die Bildung der Schwefelsäure geht nach den eingehenden Untersuchungen Sorel's (Derselbe bestimmte auch die Spannung des Wasserdampfes in verdünnten Schwefelsäuren bei Temperaturen von 10 bis 95°, ferner die Spannungen der Lösungen von salpetriger Säure in Schwefelsäure, den Einflufs der Gemenge von Sauerstoff und schwefliger Säure auf die Stickoxyde, sowie die Reductionsenergie der schwefligen Säure gegenüber den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, die Kammertemperaturen) nach folgenden Gleichungen vor sich:

I. Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Nebenreactionen.

1. $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_5NH$;
2. $2NO + O = N_2O_3$;
3. $NO + O = NO_2$;
4. $2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_5NH$;
5. $2SO_2 + 3N_2O_3 + H_2O = 2SO_5NH + 4NO$;
6. $2SO_2 + 4NO_2 + H_2O = 2SO_5NH + 2NO + O$ (?) [7]).

II. Freimachen der salpetrigen Säure und Nebenreaction.

7. $2SO_5NH + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3$;
8. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = SO_4H_2 + 2NO$.

---

1) Chem. Centr. 1889a, 401 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1889, 542; Bull. soc. chim. [3] 2, 587 (Ausz.). — 2) JB. f. 1884, 1725 ff.; f. 1885, 2060 f. — 3) JB. f. 1888, 2676. — 4) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 265. — 5) Siehe oben. — 6) Oben, S. 2647. — 7) Die Gleichung des Originals ist unrichtig [F.].

S. Hamburger[1]) besprach die Vor- und Nachtheile der von Raschig[2]) und von Lunge[3]) aufgestellten Theorien des *Bleikammerprocesses.*

G. Lunge[4]) empfahl ferner zur Verbesserung des *Bleikammerprocesses* und zur theilweisen Ersparung der Bleikammern besondere *Plattenthürme.*

F. Benker[5]) besprach in einer Notiz über eine Verbesserung in der *Schwefelsäurefabrikation* die Vortheile der *Lunge-Rohrmann'schen Plattenthürme*, welche als Ersatz der Gay-Lussac-Thürme dienen sollen.

A. Burgemeister[6]) beschrieb die Ursachen und die Art der *Abnutzung der Bleikammern* bei der Fabrikation von *Schwefelsäure.* Er führte einen Fall an, in welchem eine Bleikammer bereits 23 3/4 Jahre lang ausgehalten hat.

Le Roy W. Mc Cay[7]) machte auf Grund Seiner Arbeiten über die Bestimmung des Arsens als Pentasulfid[8]) den Vorschlag, die *Kammersäure* durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Druck auf 100° von *Arsen* zu befreien.

Kupferschlaeger[9]) empfahl zur *Reinigung von arsenhaltiger Schwefelsäure*, dieselbe mit dem gleichen Gewichte Wasser zu verdünnen, hierauf einen Strom von schwefliger Säure und dann einen solchen von Schwefelwasserstoff durchzutreiben. Nach dem Absetzen der entstandenen Niederschläge von Schwefelverbindungen des Arsens, Selens und Bleies wird die Schwefelsäure in einer Glasretorte der Destillation unterworfen.

J. L. Hawliczek[10]) hielt einen Vortrag über ein von Ihm im Vereine mit T. T. Matthieson aufgefundenes Verfahren zur Verarbeitung der in der Leblanc-Sodaschmelze vorhandenen *Cyanverbindungen* auf *Ammoniak.* Das Verfahren beruht auf der Einwirkung von Dampf bei einer Temperatur, welche die Dissociationstemperatur des Ammoniaks nicht überschreitet. Hier-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 164; Bull. soc. chim. [3] 2, 576 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2542. — [3]) JB. f. 1888, 2676. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 385. — [5]) Monit. scientif. [4] 3, 1209. — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 1633. — [7]) Daselbst, S. 725. — [8]) JB. f. 1887, 2412. — [9]) Monit. scientif. [4] 3, 1434. — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 351.

durch werden die Cyanverbindungen unter Bildung von gasförmigem Ammoniak zerlegt: $Na_4Fe(CN)_6 + 10 H_2O = 2 Na_2CO_3 + 6 NH_3 + 4 CO + H_2 + Fe$. Diese Reaction geht quantitativ bei einer Temperatur von 680 bis 780° F. vor sich. Eine Verwendung einer stickstoffreichen Kohle ist demnach für dieses Verfahren günstig.

L. Mond[1]) hielt auf der Jahresversammlung der Society of Chemical Industry einen Vortrag über Seine mit Erfolg begleiteten Versuche der *Gewinnung von Ammoniak* aus dem gebundenen Stickstoff der Steinkohlen. Danach wird das Ammoniak durch Ueberleiten eines Gemenges von Luft und Dampf über in Gasgeneratoren erhitzte Kohlen neben Generatorgasen erhalten. Bei dem Verfahren von Thompson und Rickman[2]) wird das Ammoniak nicht aus atmosphärischem Stickstoff, sondern aus dem Stickstoff der Steinkohlen gebildet.

H. Grüneberg[3]) besprach die bis heute bestehenden *Tabellen* über den Gehalt *wässeriger Ammoniaklösungen* bei verschiedenen specifischen Gewichten und deren erforderliche Correctur. Er bemerkte, dafs die Tabellen von Ure und Carius zu grofse Differenzen zeigen und stellte im Vereine mit Gerlach neue Tabellen auf. Die hierbei gewonnenen Resultate fallen bis zum spec. Gewichte 0,895 fast vollkommen mit jenen von Wachsmuth[4]) erhaltenen zusammen. Der Gehalt an Ammoniak für 15° war folgender:

Spec. Gew.	Gehalt	Spec. Gew.	Gehalt	Spec. Gew.	Gehalt
0,880	35,50	0,925	19,80	0,970	7,05
0,885	33,40	0,930	18,35	0,975	5,75
0,890	31,40	0,935	16,90	0,980	4,50
0,895	29,50	0,940	15,45	0,985	3,30
0,900	27,70	0,945	14,00	0,990	2,15
0,905	26,00	0,950	12,60	0,995	1,05
0,910	24,40	0,955	11,20	1,000	0,00
0,915	22,85	0,960	9,80		
0,920	21,30	0,965	8,40		

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1336, 1353; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 513 (Ausz.); Monit. scientif. [4] 3, 1199; Chem. Soc. Ind. J. 8, 505. — [2]) Vgl. JB. f. 1880, 1278. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 502 (Ausz.); Bull. soc. chim. [3] 2, 584 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1876, 189 f.

Zum Titriren der Ammoniaklösungen empfahl Er als Indicator das Methylorange.

G. Lunge und T. Wiernik [1]) haben neuerdings in sorgfältigster Art und Weise die *specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen* bei 15° bestimmt und in einer Tabelle zusammengestellt.

R. Hirsch [2]) hat ein Verfahren angegeben, um *Salpetersäure* zu *reinigen*, resp. diese Säure von salpetriger Säure oder Chlorverbindungen zu befreien. Danach passirt die Salpetersäure eine auf 80° erwärmte Thonschlange, während von unten durch diese letztere Luft eingeblasen wird. Die Säure verläfst mit einer Temperatur von 60° die Schlange; sie wird dann gekühlt und in Flaschen gesammelt. Dasselbe Verfahren läfst sich für die *Abfallsäuren der Nitrobenzol- und Nitroglycerinfabrikation* benutzen, um diese Säuren von Nitroverbindungen und Salpetersäure zu befreien; in diesem Falle wird von unten in die Schlange auf 150° erhitzte Luft oder Wasserdampf eingeleitet. Die Schlangen besitzen hydraulische Verschlüsse, so dafs die flüchtigen Producte ebenfalls aufgefangen werden können.

T. Meyer [3]) hat versucht, die *Reinigung der rohen Phosphorsäure*, wie sie durch Auslaugen von Rohphosphaten mit verdünnter Schwefelsäure im Grofsen gewonnen wird, durch Osmose zu bewerkstelligen; Er konnte aus den Versuchen folgende Schlüsse ziehen: 1. Eine vollständige Reinigung der rohen Phosphorsäure ist — auch wenn man von der Schwefel- und Arsensäure absieht — durch Osmose nicht zu erreichen. 2. Die Reinigung ist beim Arbeiten in der Kälte eine bessere, als in der Wärme; dagegen vollzieht sich der Procefs erheblich rascher in der Wärme. 3. Der Concentrationsgrad der Säure ist von keinem wesentlichen Einflufs auf den Reinigungsgrad. 4. Die osmotische Wirksamkeit des Pergamentpapieres nimmt rasch ab, selbst bei jedesmaliger sorgfältiger Reinigung mit Wasser und Salzsäure. 5. Die Reinigung ist um so vollständiger, je kürzere Zeit der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 181, 290. — [2]) Ber. (Ausz.) 1889, 152 (D. R.-P. 46 096). — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 906, 923.

Procefs dauert, da aber die Ausbeute natürlich in gleichem Mafse geringer wird, so läfst sich dieser Umstand nur in sehr beschränktem Grade verwerthen.

J. Singer [1]) besprach die *Fabrikation* und *Reinigung von Schwefelkohlenstoff* unter Benutzung eines von Ihm construirten *Apparates*. Zur Reinigung wird der Schwefelkohlenstoff wiederholt mit Kalkwasser gewaschen und dann unter Zusatz von etwa 1 Proc. eines farblosen Oeles, sowie mit Bleizucker versetztem Wasser der Destillation unterworfen.

R. Singer [2]) beschrieb ebenfalls die *Darstellung* und *Reinigung von Schwefelkohlenstoff*.

A. E. Fletcher [3]) hielt einen Vortrag über den gegenwärtigen Stand der *Alkali-Manufactur*.

J. Marx [4]) hat *Apparate* zur *Elektrolyse von Alkalisalzen* angegeben, wobei Er fand, dafs bei der üblichen Zerlegung von Chlornatrium mittelst des elektrischen Stromes, nach Zerstörung der Hälfte des Salzes, der Strom nicht mehr auf das Chlornatrium, sondern auf das Natron wirkt. Um dies zu umgehen, leitete Er Kohlensäure ein und entfernte das ausfallende Dicarbonat. Zur Verwerthung des letzteren schlug Er vor, dieses Salz in Centrifugen rasch mit nicht carbonisirter Alkalilauge aus dem Zersetzungsapparat auszuwaschen, wodurch das Dicarbonat in Monocarbonat übergeht, ohne sich aufzulösen; ein so gewonnenes Monocarbonat giebt beim nachfolgenden Calciniren eine dichte Soda.

Precht [5]) beschrieb in einer Abhandlung die *Salz-Industrie von Stafsfurt* und Umgegend.

Istrati [6]) beschrieb das *Vorkommen* und die Eigenschaften des *rumänischen Steinsalzes*. Dasselbe ist sehr rein, enthält jedoch reichliche Mengen von durch Brom absorbirbaren Petroleumkohlenwasserstoffen in Gasform, gemengt mit Sauerstoff, eingeschlossen, in Folge dessen das Salz den Geruch nach Petroleum zeigt. Dieser Geruch verschwindet jedoch vollständig nach dem

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 627; Chem. Soc. Ind. J. 8, 93; Monit. scientif. [4] 3, 530. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 93. — [3]) Rep. Br. Assoc. 1888, 638. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 217 (D. R.-P. 46318). — [5]) Stafsfurt, Verlag von R. Weicke 1889. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 2, 4.

Zerkleinern des Salzes und Trocknen desselben bei 50 bis 60°. In den Gasen ist keine Kohlensäure und im Steinsalz ist keine Spur von Ammoniak vorhanden.

J. Hamill[1]) schlug zur *Gewinnung* einer besseren Ausbeute von *Kaliumchlorat* nach dem üblichen Verfahren vor, die dieses Salz neben Chlorcalcium enthaltenden Laugen nach dem Verdünnen auf etwa 70° Tw. mittelst Ammoniakeismaschinen stark abzukühlen, wodurch eine Krystallisation des Chlorcalciums nicht erfolgt, das Kaliumchlorat sich jedoch nahezu vollständig ausscheidet.

F. W. Dupré[2]) hat sich ein Verfahren zur *Darstellung* von *Kaliumcarbonat* durch Umsetzung von Natriumcarbonat und Kaliumsulfat in der Kälte patentiren lassen. Danach werden die bei 0° gesättigten und vereinigten Lösungen von Natriumcarbonat und Kaliumsulfat auf — 6° abgekühlt, wobei sich Glaubersalz ausscheidet und Potasche in Lösung bleibt. Nach dem Abschleudern wird dann die Mutterlauge abermals mit Kaliumsulfat und Natriumcarbonat gesättigt und das Verfahren wiederholt, wodurch die Lauge an Kaliumcarbonat angereichert wird.

J. V. Esop[3]) beschrieb ausführlich die *Darstellung* des *Natriumnitrits* aus Natriumnitrat und Blei.

R. Abercromby[4]) beschrieb in einem längeren Aufsatz das *Vorkommen* des *Natriumnitrates* in den Salpetergegenden *Südamerikas*.

W. Hempel[5]) hat Versuche über die directe *Gewinnung* von *krystallisirter Soda* und *Chlor* aus Kochsalz mittelst des *elektrischen Stromes* ausgeführt[6]). Hierbei stützte Er sich auf die von J. Fogh in Seinem Laboratorium gemachten Studien über die *chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse von wässerigen Chloridlösungen*, welche als wichtigstes Resultat ergaben, dafs es nicht zweckmäfsig ist, Metallchloride so zu zerlegen, dafs sich leicht

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 168; Monit. scientif. [4] 3, 730. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 594 (D. R.-P. 47 037); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 218 (Patent). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 286. — [4]) Monit. scientif. [4] 3, 1067. — [5]) Ber. 1889, 2475. — [6]) Vgl. J. Marx (D. R.-P. 46 318).

lösliche, chemische Verbindungen bilden, weil dann der elektrische Strom die entstandenen Producte, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angehäuft haben, immer wieder zersetzt. Die Versuche Hempel's haben gezeigt, dafs es nicht nur möglich ist, unter Einleitung von Kohlensäure Kochsalz in Chlor und Natriumdicarbonat zu zerlegen, sondern dafs man sogar den Procefs so führen kann, dafs sich einerseits Chlor, andererseits krystallisirte Soda bilden. Hierzu gab Er einen eigens construirten *Zersetzungsapparat* an, bezüglich dessen jedoch auf die Originalarbeit verwiesen werden mufs.

W. W. Staveley[1]) erhielt *Alkalicarbonate*, indem Er Calciumphenolate in die heifsen Lösungen der *Alkalisulfate* einbrachte und die vom Gyps getrennten Lösungen der Alkaliphenolate in geschlossenen Behältern der Einwirkung von kohlensäurehaltigen Gasen aussetzte.

L. Jahne[2]) hat zur Vermeidung der Bildung von Ferrocyanalkalien bei dem *Sodaschmelzen* Versuche ausgeführt, diese Operationen unter Verwendung von *Coaks* vorzunehmen. Die erhaltenen Resultate waren günstig, wenn die Materialien (Kalk und Coaks) in fein zertheiltem Zustande angewandt wurden und man die Schmelze entsprechend lange erhitzte. Der Einführung dieser Coaksschmelzen steht nur ihr hoher Preis entgegen.

E. Parnell[3]) besprach in einem Vortrage den Parnell-Simpson'schen *Soda- und Schwefelprocefs*[4]). Dieser Procefs besteht in der Behandlung eines Gemenges von Calciumsulfid und Ammoniumchlorid mit Wasserdampf, sowie Einleiten von kohlensäurehaltigen Gasen in ein Gemisch des entstandenen und condensirten Schwefelammoniums mit Kochsalzlösung; hierbei bildet sich Natriumdicarbonat und Schwefelwasserstoff. Letzterer wird in geeigneten Apparaten mit ungenügenden Mengen Luft zu Schwefel verbrannt, während das Dicarbonat durch Erhitzen in Monocarbonat übergeführt wird.

1) Chem. Zeitg. 1889, 594 (Engl. Pat. 17657). — 2) Dingl. pol. J. 273, 571. — 3) Daselbst 274, 28; Chem. Soc. Ind. J. 8, 11. — 4) Vgl. JB. f. 1885, 2073, 2075.

A. Chance [1]) beschrieb im Anschlusse an Seinen Bericht über die *Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen* durch Kalkofengase [2]) die zur Ausführung dieses Verfahrens benöthigten Apparate, sowie den Betrieb und die Betriebskosten und gab zum Schlusse zahlreiche Analysen der Rohproducte, der Gase und der Endproducte des Verfahrens an.

R. Lucion [3]) theilte mit, dafs nach W. Cesaro's Untersuchung bereits im Jahre 1811 Fresnel das *Ammoniaksodaverfahren* versucht und der Begutachtung Thenard's, Vauquelin's, Darcet's und Chevreul's unterbreitet hat.

Im Moniteur scientifique [4]) wurde der *Ammoniak-* und *Solway-Sodaprocefs* beschrieben.

H. Schreib [5]) beschrieb in einem Aufsatze zur Kenntnifs des *Ammoniaksodaprocesses* ausführlich Sein Verfahren [6]) der Wiedergewinnung des *Chlorammoniums* aus den bei der Carbonisation zurückbleibenden Chlornatrium - Chlorammonium - Mutterlaugen durch Eintragen von festem Kochsalz, sowie Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure.

C. F. Claus, H. L. Sulmann und E. Berry [7]) haben sich eine Verbesserung im *Ammoniaksodaverfahren* patentiren lassen. Danach wird die Zersetzung von festem Chlornatrium durch im Ueberschusse angewendete Lösungen von anderthalb- oder doppeltkohlensaurem Ammoniak vorgenommen, wodurch Natriumdicarbonat und Salmiak gebildet werden. Das ausgeschiedene Dicarbonat wird mit weiteren Mengen jener Lösung der Ammoniumcarbonate gewaschen und schliefslich erhitzt, wodurch Kohlensäure nebst anhängenden Ammoniumcarbonaten ausgetrieben werden, während Soda zurückbleibt. Sie gaben zur Ausführung dieser Operationen geeignete Apparate an.

Zur Gewinnung von *Ammoniaksoda* hat A. M. Clark [8]) einen Procefs vorgeschlagen, der auf den durch folgende Gleichungen ausgedrückten Vorgängen beruht: I. $2 NaCl + (NH_4)_2S + 2 CO_2$

[1]) Dingl. pol. J. 271, 320. — [2]) JB. f. 1888, 2686. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 627. — [4]) Monit. scientif. [4] 3, 333. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 445, 486. — [6]) JB. f. 1888, 2687. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 525 (D. R.-P. 48 267). — [8]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 193 (Engl. Pat. 3668).

$+ 2 H_2O = 2 NaHCO_3 + 2 NH_4Cl + H_2S$; II. $2 NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$; III. $2 NH_4Cl + BaS = BaCl_2 + (NH_4)_2S$; IVa. $BaCl_2 + H_2S + 4 O = BaSO_4 + 2 HCl$; IVb. $BaCl_2 + SO_2 + O + H_2O = BaSO_4 + 2 HCl$ (findet nur bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern statt); IVc. $2 BaCl_2 + 2 H_2S + 8 O + MnO_2 = 2 BaSO_4 + MnCl_2 + 2 Cl + 2 H_2O$ oder $2 BaCl_2 + 2 SO_2 + 2 O + MnO_2 = 2 BaSO_4 + MnCl_2 + 2 Cl$; V. $BaSO_4 + 2 C = BaS + 2 CO_2$. Das Baryumsulfid wird zum Theil bei der Operation III verwendet, ein anderer Theil wird mit Wasser zerlegt und liefert Barythydrat (zur Darstellung von Aetznatron) neben Baryumsulfhydrat, welches ebenfalls bei der III. Operation verwendet werden kann.

Scheurer-Kestner[1]) schrieb einen Bericht über die neueren Erfindungen und Arbeiten auf dem Gebiete der *Sodaindustrie*[2]).

F. Gilloteaux[3]) empfahl folgendes Verfahren zur *Verwerthung von Chlorammoniumlaugen* der Ammoniaksodafabriken: Salmiak wird mit sauren schwefelsauren Alkalien oder besser mit saurem Ammoniumsulfat gemengt und erhitzt; es bildet sich neutrales Ammoniumsulfat, während zur Chlorgewinnung geeignete Salzsäure entweicht. Das Gemenge der neutralen Sulfate wird im Wasserdampfstrome erhitzt, wodurch Ammoniak entweicht und die sauren Sulfate wieder regenerirt werden (Verfahren von Carey und Hurter[4]). Die hierzu geeigneten Apparate wurden ebenfalls angegeben.

Nach E. Solway[5]) soll das rohe *Natriumdicarbonat* zur *Reinigung* zersetzt und die entweichende Kohlensäure in einem geeigneten Apparat wiederum in die gereinigte und filtrirte Sodalösung eingeleitet werden.

C. N. Hake[6]) beschrieb einen *Boraxsee* in Californien, in der Nordwestecke von San Bernardino County (450 Meilen süd-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 404. — [2]) Vgl. Lunge, JB. f. 1888, 2676; Chance, daselbst, S. 2686; Staveley, dieser JB., S. 2654; Parnell und Simpson, daselbst, S. 2654. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 619 (D. R.-P. 49 503). — [4]) JB. f. 1885, 2056. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 218 (Engl. Pat. 1888, 173). — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 854.

östlich von San Francisco) und die Gewinnung des Borax aus demselben.

F. H. Gossage und T. T. Mathieson [1]) haben gefunden, dafs durch Zusatz von Chlornatrium die zerstörenden Wirkungen der *Schwefelalkalien* auf das Mauerwerk der Reductionsschmelzöfen fast völlig aufgehoben und die Oxydation des Schwefelalkali's an der Luft verhindert wird. Zu diesem Zwecke wird das Gemenge von 100 Thln. Natriumsulfat, 50 Thln. Kohle und 31 Thln. Kochsalz, wie beim Leblanc-Procefs, niedergeschmolzen. Das erhaltene Rohschwefelnatrium enthält 35,1 Proc. einfach Schwefelnatrium, 9,8 Proc. Natriumcarbonat, 2,1 Proc. Sulfate, 1,4 Proc. Hyposulfit, 19,2 Proc. Chlornatrium und 32,2 Proc. unlöslichen Rückstand (Kohle). Durch systematisches Auslaugen kann daraus krystallisirtes Schwefelnatrium gewonnen werden oder es wird das Rohproduct auf bekannte Weise auf Schwefel und Natriumdicarbonat oder *Soda* verarbeitet.

J. V. Esop [2]) besprach in einem Aufsatze die *Darstellungsmethoden für Schwefelnatrium* und machte darauf aufmerksam, dafs man diese Verbindung in Blanc-fix-Fabriken auch durch Umsetzung von Natriumsulfat mit Schwefelbaryum erzeugen könnte. Die Gewinnung von Schwefelnatrium durch Reduction von Natriumsulfat beschrieb Er ausführlich.

Lachomette [3]) gab ein Verfahren zur *Darstellung von Ammoniumsulfat*, resp. Ammoniumsulfit unter Benutzung des in alter Reinigungsmasse aufgespeicherten Schwefels an. Danach wird das durch Abrösten erhaltene Schwefligsäuregas in Ammoniaklösung bis zur Wiederauflösung des gebildeten neutralen Sulfites eingeleitet und dann das saure Sulfit wieder vermittelst eines Ammoniakstromes in neutrales übergeführt; beim Abkühlen der durch die Reaction erwärmten Lösung scheidet sich das Salz aus, welches durch Liegen an der Luft oder durch Entwässern und Ueberleiten von Luft in Ammoniumsulfat umgewandelt werden kann. Für die Landwirthschaft scheint jedoch das neutrale Sulfit dieselben Dienste zu leisten, wie das Sulfat.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 343 (D. R.-P. 47607). — [2]) Daselbst, S. 284. — [3]) Chem. Centr. 1889, 485 (Ausz.).

W. Spring[1]) besprach die möglichen Ursachen des *üblen Geruches* vieler *Kalkstein-* und *Marmorarten* und fand, dafs der dem schwarzen Marmor von Golzinne anhaftende üble Geruch von einem Gemenge aus Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff herrühre. Zur Erklärung des Vorkommens des ersteren Körpers nahm Spring an, dafs aus dem stets mit vorkommenden Calciumphosphat durch Reduction (Mikroorganismen) Phosphorcalcium gebildet würde, welches, mit Wasser zusammengebracht, Phosphorwasserstoff entwickelt. In dem untersuchten Marmor waren auch 0,0006 Proc. Kupfer enthalten.

Kolb[2]) hat ein von der société d'encouragement preisgekröntes Verfahren zur *Verwerthung* der *Chlorcalcium*lauge von der Chlorentwickelung nach dem Weldon'schen Verfahren angegeben. Dasselbe besteht in der Herstellung von *Baryum-* oder *Strontiumchlorid*, durch Mischen von 1000 kg Baryumsulfat (Strontiumsulfat) mit 500 kg Kohle und 100 Litern Chlorcalciumlauge, Trocknen des Gemenges und Schmelzen desselben. Es bildet sich Baryumchlorid (Strontiumchlorid) und Schwefelcalcium, welche Substanzen durch Auslaugen getrennt werden. Zur Entschwefelung der Chlorbaryumlaugen oxydirt man die darin enthaltenen Sulfüre durch Einblasen von Luft zunächst zu Hyposulfiten, versetzt dann die Flüssigkeit mit etwas Calciumcarbonat, erhitzt auf 50 bis 60° und verwandelt dadurch die Hyposulfite in unlösliche Sulfate.

L. G. G. Daudenart[3]) gab ein Verfahren zur *Aufschliefsung von Calciumphosphaten* an. Danach behandelt man das Material mit Salzsäure und setzt Magnesiumhydrat hinzu, wodurch sich wasserhaltiges Dicalciumphosphat ausscheidet. Zur abgeschiedenen Lösung bringt man Magnesiumcarbonat und leitet unter Druck Kohlensäure ein; die vom ausgefallenen Calciumcarbonat geschiedene Chlormagnesiumlösung wird wieder auf Salzsäure und Magnesiahydrat verarbeitet.

---

[1]) Ann. de la Soc. géol. de Belg., XVI, Bull. 1889. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 293 (Ausz.). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 118 (Engl. Pat. 17 181).

G. C. Dymond [1]) hat nachstehendes Verfahren zur *Darstellung* von reinem *Dicalciumphosphat* angegeben. Mineralisches Phosphat wird mit Schwefelsäure versetzt, wodurch eine unreine Phosphorsäurelösung *A* und Gyps entstehen. Aus der Lösung *A* wird durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch und Calciumcarbonat das Eisen gefällt; in der Lösung bleibt Monocalciumphosphat. Der Niederschlag kommt mit einer frischen Menge der Lösung *A* zusammen: er liefert unreinen Gyps und eine Flüssigkeit, der man bis zum Entstehen eines Niederschlages Kalk hinzufügt, worauf Natriumsulfat hinzugesetzt wird, so dafs beim Kochen aller Kalk als Gyps ausfällt. Nach dem Abfiltriren wird zur Flüssigkeit so lange Natriumcarbonat hinzugefügt, bis alles Eisen ausgefällt ist; das Filtrat hiervon giebt mit Kalk einen Niederschlag von reinem Calciumphosphat und eine Lösung von Aetznatron. Der Niederschlag mit der zuerst erhaltenen Lösung von Monocalciumphosphat gemengt, giebt das Dicalciumphosphat.

R. Nahnsen [2]) wendete Sich in einem Aufsatze über die *Chlormagnesiumzersetzung* nach dem Verfahren von Weldon-Péchiney [3]) gegen die dieses Verfahren befürwortenden Ausführungen von G. Eschellmann [4]).

An unten angeführter Stelle [5]) wurde die *Darstellung* des für die Papierfabrikation verwendeten *Aluminiumsulfates* beschrieben.

J. Wilson [6]) erhielt *Schwefelzink* durch Umsetzung von Zinksalzen mit Schwefelnatrium, welches vom kohlensauren Natron befreit worden war. Die Darstellung dieses Schwefelnatriums soll durch Reduction von Sulfat mit Kohle und Reinigung des wässerigen Auszuges mit Salzen der Erdalkalimetalle vorgenommen werden; oder es wird zu gleichem Zwecke vor der Reduction des Natriumsulfates dem Gemenge das Sulfat eines Erdalkalimetalles beigemischt.

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 8, 284 (Engl. Pat. 17945). — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 673. — 3) JB. f. 1885, 2054. — 4) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 103. — 5) Chem. Soc. Ind. J. 8, 720 (Ausz.). — 6) Daselbst, S. 119 (Engl. Pat. 1546).

P. Kienlen[1]) beschrieb ausführlich die *Fabrikation der Alkalidichromate* und insbesondere jene des *Natriumdichromates*.

J. und H. S. Pattinson[2]) untersuchten *chilenische Manganerze* von Santiago (I), Coquimbo (II) und Carrijal (III); Sie fanden in denselben:

	MnO_2	MnO	Fe_2O_3	PbO	CuO	ZnO	Al_2O_3	BaO	CaO
I.	69,23	11,92	1,67	0,09	0,15	0,10	4,21	—	1,13
II.	55,06	23,05	4,71	0,06	—	—	2,80	—	2,33
III.	66,03	10,39	1,50	0,05	0,14	—	1,60	3,58	5,36

	MgO	K_2O	Na_2O	SiO_2	CO_2	SO_3	P_2O_5	As	H_2O
I.	0,24	2,86	0,08	4,17	—	0,05	0,12	—	3,90
II.	0,56	0,46	0,26	7,30	0,18	0,18	0,14	0,15	3,00
III.	0,13	0,15	0,11	4,75	2,53	1,57	0,05	0,04	1,96

Ueber den Nachweis von *Schwefelzinn* und die *Moiréebildung* in *Weifsblech-Conservebüchsen* hat sich zwischen W. Reuss und H. Beckurts eine Discussion[3]) entsponnen.

E. Reichardt[4]) untersuchte *verfälschte Bleiglätte*, welche zur Glasur nicht zu gebrauchen war. Dieselbe enthielt:

	I.	II.	
Bleioxyd	79,50	80,20	Proc.
Schwerspath	14,55	14,55	„
Verlust (Kieselsäure, Thonerde, Bolus)	5,95	5,25	„

R. Frühling und J. Schulz[5]) besprachen die übliche *Prüfung* der *Mennige* mit verdünnter Salpetersäure und leicht oxydirbaren Substanzen (Zucker, Alkohol, Oxalsäure) und haben neun Sorten Mennige untersucht, in welchen Sie 1,25 bis 27,10 Proc. unlöslichen, entweder aus Thon und Sand oder aus Schwerspath bestehenden Rückstand fanden.

J. Löwe[6]) beschäftigte sich mit der *Untersuchung* von *Mennige* und *Bleisuperoxyd*. Danach erscheint am geeignetsten zum Ausziehen des Bleioxydes (16 bis 31 Proc.) aus technischer Mennige eine Lösung von Bleinitrat (10- bis 12 procentig). Zur Herstellung von reinem Bleisuperoxyd ist es erforderlich, die

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 43. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 676. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1428, 1523, 1602. — [4]) Arch. Pharm. [3] 27, 753. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 67. — [6]) Dingl. pol. J. 271, 472.

Mennige mit ganz reiner, von niedrigeren Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen freier, verdünnter Salpetersäure auszuziehen. Aus der genauen Untersuchung der reinen *Mennige* schloſs Er, daſs derselben die Formel Pb_4O_5 zukomme und dieselbe ein zweibasisch bleisaures Salz, $(PbO)_3PbO_2$, sei.

G. Kassner[1]) ist es gelungen, in einfacher Weise die *Erdalkaliplumbate* zu erhalten. *Baryumplumbat*, Ba_2PbO_4, entsteht beim Erhitzen von Barythydrat (2 Aeq.) mit Bleioxyd (1 Aeq.) bei der Wärme des Bunsenbrenners unter Luftzutritt, oder bei Verwendung von Baryumcarbonat bei der Hitze des Gebläsefeuers. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, gleich dem Strontium- und Calciumplumbat, sowohl durch Säuren als Alkalien, durch kohlensaure Alkalien oder Ammoniak unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zerlegt wird. Das *Strontiumplumbat*, Sr_2PbO_4, und das *Calciumplumbat*, Ca_2PbO_4, werden durch Erhitzen der betreffenden Erdalkalicarbonate mit Bleioxyd bei niedrigerer Temperatur als chocoladenbraunes, resp. fleischfarbenes Pulver erhalten und ist ihr Verhalten jenem des Baryumplumbates ganz analog. Er besprach auch die technische Verwendung dieser Plumbate, sowie die leichte Regeneration derselben bei erfolgter Zersetzung durch Kohlensäure, in welchem Falle ein einfaches Glühen des Rückstandes genügt. Besonders vortheilhaft ist die Verwendung des Calciumplumbates unter Mitwirkung von Kohlensäure zur Erzeugung von *Ferricyankalium* unter gleichzeitiger Gewinnung von Kaliumcarbonat. Ferner läſst sich aus einem Gemenge von Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat noch weit unter Rothgluth Sauerstoff abscheiden, während hierbei noch keine Kohlensäure entweicht; das zurückbleibende Gemenge von Bleioxyd und Calciumcarbonat nimmt jedoch dann bei höherer Temperatur wieder Sauerstoff auf unter Bildung von Calciumplumbat. Auf diese Weise ist es möglich, den Sauerstoff der Luft zu verwerthen.

C. Greene[2]) untersuchte verschiedene Sorten von *Wismuthjodid* („*Wismuthsubjodid*") des Handels auf ihren Gehalt an Oxy-

---

[1]) Dingl. pol. J. **274**, 136, 183, 226, 270. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 99 (Ausz.).

jodid, BiOJ, und fand dieselben entsprechend ihrem verschiedenen Aussehen verschieden zusammengesetzt. Er constatirte, dafs die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Präparates die mannigfachst zusammengesetzten Producte liefern und dafs folgendes Verfahren die besten Resultate giebt: 16,9 g Wismuthsubnitrat werden unter Erwärmen in 24 ccm Salpetersäure gelöst und wird diese Lösung soweit mit Wasser verdünnt, als noch kein Präcipitat von basischem Nitrat entsteht; zu dieser Lösung setzt man 14,25 g Jodkalium, in 384 ccm Wasser gelöst, hinzu und erwärmt so lange auf 80 bis 85°, bis der Niederschlag glänzend roth geworden ist. Endlich wäscht man den letzteren mit Wasser und trocknet ihn bei 100°. Ein derartiges Präparat enthielt nur 0,35 basisches Wismuthnitrat. Zur Untersuchung bringt man das Präparat mit Zinn und Schwefelsäure zusammen, neutralisirt dann und titrirt den Jodwasserstoff mit Silbernitratlösung; zur Bestimmung des Wismuths löst man 0,5 g des Präparates in Salpetersäure, kocht bis zur Entfernung des gesammten Jods und der Säure, fällt schliefslich mit Kaliumhydroxyd und wägt den Niederschlag nach dem Glühen.

M. A. Pendrié[1]) hat gefunden, dafs sich bei der *Steinkohlendestillation* auf Kosten des entstehenden Ammoniaks eine gewisse Menge von *Cyan* und *Cyanverbindungen* (als Cyanammonium oder Rhodanammonium) bildet. Er gab auch einen Untersuchungsgang für die Bestimmung des Cyans und *Rhodans* in Ammoniakwasser oder Reinigungsmasse an, wobei Er von der Annahme ausging, dafs in diesen Materialien sich kein Chlor vorfindet.

J. B. Readam[2]) hat Versuche ausgeführt, um durch Ueberleiten von Ammoniakgas über erhitzte Gemenge von Holzkohle, Eisenfeilspänen und Basen (Kali, Natron, Kalk oder Baryt) *Ferrocyanverbindungen* zu erhalten. Diese Versuche ergaben, dafs Baryt sich unter jenen Versuchsbedingungen nicht mit Kohlenstoff oder Stickstoff zu Cyanverbindungen vereinigt[3]), dafs in Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Kali die Gesammtmenge

---

[1]) Chem. Centr. 1889, 43 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 757. — [3]) Vgl. JB. f. 1883, 1684.

des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffes in Cyanverbindungen übergeführt wird, ohne dafs hierbei die Gegenwart oder Abwesenheit von Eisenspänen von Einflufs wäre und dafs beim Ueberleiten von Luft an Stelle von Ammoniak unter gleichen sonstigen Versuchsbedingungen keine Cyanide gebildet werden.

G. Kassner[1]) berichtete über ein von Ihm entdecktes, neues Verfahren zur *Darstellung* von *Ferricyankalium*. Kocht man danach den von Ihm entdeckten bleisauren Kalk[2]) mit Dicarbonaten oder Monocarbonaten der Alkalien oder des Ammoniaks, so resultirt ein unlösliches Gemisch von Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat, während die Flüssigkeit ein Alkalimonocarbonat oder freies Alkali enthält. Der genannte Niederschlag ist nun im Stande, *Ferrocyankalium* rasch und vollständig in Ferricyankalium überzuführen, wenn in die Flüssigkeit gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet wird. Hierbei ergiebt sich ein Niederschlag, bestehend aus Bleicarbonat und Calciumcarbonat, welcher durch Glühen an der Luft wieder in Calciumplumbat übergeführt wird. Nebenbei kann man noch aus der wässerigen Lösung ein Alkalicarbonat gewinnen.

A. Reuter[3]) beschrieb eingehend die *Trennung der drei Xylole* des Steinkohlentheers durch Ueberführung derselben in die Sulfosäuren, unter Angabe der zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln.

Dehnst[4]) hat gefunden, dafs rohes *Naphtalin* durch Erhitzen mit Schwefel auf etwa 170° und nachfolgendes Destilliren in vortheilhafter Weise *gereinigt* werden kann. Die Verunreinigungen des Naphtalins gehen hierbei in hochsiedende Substanzen über, während Schwefelwasserstoff entweicht.

S. P. Sadtler[5]) beschrieb die fabrikmäfsige *Gewinnung* von *Chloroform* aus Aceton und Chlorkalk.

Mentin[6]) untersuchte verschiedene *Chloroformsorten des Handels* und fand in denselben gröfsere oder geringere Mengen

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1701. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2661. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 830, 850. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 295 (D. R.-P. 47 364). — [5]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 85. — [6]) Ann. chim. farm. [4] 10, 32 (Ausz.).

unter und über 60 bis 61° siedende Antheile, welche einen unangenehmen Geruch hatten und von dunkler Farbe waren. Dieselben sind wahrscheinlich Producte der Chlorirung von Amyl-, Butyl- und Propylalkohol. Zur Reinigung empfahl Er, das Chloroform mit 2 Proc. Paraffin zu mischen und später die bei der Destillation bis 61° übergehenden Mengen aufzufangen.

H. Suilliot und H. Raynaud [1]) verfuhren zur *Darstellung* von *Jodoform* in folgender Weise: Zu einer Lösung von 50 Thln. Jodkalium, 2 Thln. Aetznatron und 6 Thln. Aceton in einem bis zwei Litern Wasser wird langsam unter Umschütteln eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron gebracht, worauf sich sofort Jodoform ausscheidet.

C. Neuss [2]) bemerkte zu einer Publication von B. Fischer [3]), dafs das *Jodoform absol.* sich in verschiedenen käuflichen Aethersorten fast momentan löst; es wird aber auch in Aether pur. Schering viel schneller roth, als andere Jodoformsorten und erzeugt auf der gesunden Haut Ekzem. Ein Zusatz von Paraldehyd zur Lösung verhindert die Rothfärbung nicht. Das Licht scheint auf die Färbung keinen Einflufs zu üben, dagegen wirkt der Zutritt der Luft schädigend.

Th. Curtius [4]) hat sich die *Herstellung* der von Ihm entdeckten *Hydrazinverbindungen* [5]) patentiren lassen. Danach wird *Diazoëssigsäure-Aethyläther* mit Natronlauge gekocht, wodurch *triazoëssigsaures Natrium* entsteht: $3\,CHN_2\text{–}CO_2\text{–}C_2H_5 + 3\,NaOH = C_3H_3N_6(CO_2Na)_3 + 3\,C_2H_5OH$. Wird die Triazoëssigsäure mit Säure abgeschieden und mit Schwefelsäure gekocht, so scheidet sich *Hydrazinsulfat* ab: $C_3H_3N_6(CO\text{–}OH)_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 3\,N_2H_4SO_4H_2 + 3\,HCO\text{–}OH + 3\,CO_2$. Um aus den sauren Mutterlaugen alles Hydrazin zu gewinnen, schüttelt man dieselben mit Benzaldehyd, so lange sich noch das ganz unlösliche *Benzalazin* oder *Benzylidenhydrazin* (Schmelzpunkt 93°) ausscheidet. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird dieses dann wieder in seine Componenten zerlegt.

---

1) Bull. soc. chim. [2] 51, 3. — 2) Chem. Centr. 1889, 385 (Ausz.). — 3) Daselbst, S. 199 (Ausz.). — 4) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 348 (D. R.-P. 47600); Chem. Zeitg. 1889, 967. — 5) Vgl. JB. f. 1888, 1733 f.

C. Hell und J. Rockenbach [1]) untersuchten einen *nicht basischen Anilin- und Toluidinnachlauf.* Aus der Untersuchung ging hervor, daſs diese Nachläufe im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen, in welchen, wie das Auftreten der Terephtalsäure, der Essigsäure und homologer Fettsäuren bei der Oxydation mit Permanganat bewies, zwei Seitenketten in der Parastellung enthalten sein müssen. Gleichzeitig konnte bei der Oxydation in kleiner Menge auch p-Toluylsäure erhalten werden. Neben den Kohlenwasserstoffen fanden sich noch schwefelhaltige Producte vor, welche sich leicht in beständige Sulfone überführen lieſsen.

Dahl u. Co. [2]) haben gefunden, daſs das aus p-Toluidin (200 kg) und Stangenschwefel (119 kg) durch Schmelzen erhaltene rohe *Thio-p-toluidin* [3]) nicht rein sei, und daſs man die Schmelze mit Vortheil durch Auskochen mit starkem Alkohol, welcher die Verunreinigungen aufnimmt, reinigt. Zur Ueberführung in die *Sulfosäure* werden 50 kg des gereinigten Rückstandes in 200 kg 30 procentige, rauchende Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch auf 80° erwärmt.

L. Limpach [4]) empfahl für die *Trennung der Xylidine* [5]) die Anwendung von Eisessig, wobei das m-Xylidin in unlösliches Acetylxylidin übergeht.

Nach F. Reverdin und C. de la Harpe [6]) erhält man eine *p-Phenylendiamindisulfosäure*, wenn man 21 kg p-Phenylendiaminsulfat in 80 kg rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt einträgt und so lange auf 140° erwärmt, bis eine alkalisch gemachte Probe an Aether kein p-Phenylendiamin mehr abgiebt. Die reine Säure krystallisirt aus heiſsem Wasser in feinen, glänzenden, fast weiſsen Nädelchen, von denen bei 14,5° 22,9 Thle. in 100 Thln. Wasser löslich sind. Bromdämpfe färben die wässerige Lösung derselben erst grasgrün, dann olivenbraun. Die Disulfosäure treibt Salzsäure aus Kochsalz aus. Aus dem

---

[1]) Ber. 1889, 505. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 257 (D. R.-P. 47 102). — [3]) JB. f. 1886, 2199. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 281 (Engl. Pat. 6899). — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2571. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 349 (D. R.-P. 47 426).

neutralen Natronsalz wird durch Salz- oder Schwefelsäure das in grofsen weifsen Nadeln krystallisirende, in verdünntem Alkohol ziemlich leicht lösliche *saure Natriumsalz*, $C_6H_2(NH_2)_2S_2O_6NaH$, abgeschieden, welches 3 und 6 Mol. Krystallwasser enthält, je nachdem ob Schwefelsäure oder Salzsäure zu dessen Abscheidung benutzt wurde. Sämmtliche Salze der Säure sind leicht in Wasser löslich und färben sich im feuchten oder gelösten Zustande an der Luft braunroth. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien geben damit blau fluorescirende Lösungen. Oxydationsmittel färben die Lösungen der Salze tief violett; Silbernitrat wird durch die Salze reducirt. Das *neutrale Baryumsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche leicht verwittern. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 11,9 Thle. des Baryumsalzes. Da diese neue Säure eine schwer lösliche *Diazoverbindung* liefert, so erfolgt die Bildung von *Tetraazofarbstoffen* mit derselben stufenweise. Die Säure wird hierfür zunächst diazotirt, dann mit Phenolen (Naphtolen) gepaart, hierauf das entstandene Zwischenproduct wieder diazotirt und mit weiteren Mengen Phenolen (Naphtolen) combinirt. Praktisch verwerthbare Resultate gaben bisher diejenigen Farbstoffe, welche unter Mithülfe von α- und β-Naphtol, der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure und dem α-Dioxynaphtalin entstehen.

Nach einem Patente der badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) erhält man *m-Oxydiphenylamin* und seine Homologen leicht durch Erhitzen des Chlorhydrates von m-Amidophenol mit einem primären aromatischen Amine, oder von m-Amidophenol mit dem Chlorhydrate der genannten Amine, in Autoclaven auf 210 bis 220°.

Wird nach L. Cassella u. Co.[2]) bei dem Verfahren zur *Darstellung* von *Oxydiphenylbasen*[3]) die p-Phenolsulfosäure durch die o-Kresol-p-sulfosäure ersetzt, so erhält man *Benzol*- resp. *Toluolazo-o-kresolsulfosäure*, welche beim Behandeln mit Reductionsmitteln *Sulfosäuren des Diamidooxytolylphenyls* resp. des

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 199 (D. R.-P. 46869); Chem. Zeitg. 1889, 630. — [2]) Chem. Centr. 1889, 495 (D. R.-P. 44770 und 45827). — [3]) JB. f. 1888, 2704 f.

Diamidooxyditolyls liefern. Durch Einführung von Alkylresten in das Hydroxyl der Benzol-, resp. Toluolazokresolsulfosäure erhält man bei weiterer analoger Behandlung die *Ester* der entsprechenden Sulfosäuren. Die genannten Sulfosäuren gaben beim Erhitzen mit Wasser die Sulfate der entsprechenden Basen.

Kalle u. Co.[1]) haben gefunden, dafs beim Erwärmen von aromatischen Aldehyden mit secundären und tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von überschüssigen Mineralsäuren *alkylirte Amidobenzhydrole* entstehen. Derartige Hydrolbasen wurden erhalten aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, aus p-Nitrobenzaldehyd mit Mono- und Dimethylanilin oder Aethylanilin und aus m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- und Diäthylanilin.

Ewer und Pick[2]) haben gefunden, dafs man das α_1-α_3-*Naphtylendiamin* von Zinin[3]) durch Erhitzen von α_1-α_3-Dioxynaphtalin mit bei — 10° gesättigter, oder der doppelten Menge käuflicher Ammoniaklösung im Druckkessel bei 150 bis 300° erhalten kann. Die aus demselben erzeugten *Tetraazofarbstoffe* färben Baumwolle direct an.

Nach G. C. Zimmer[4]) erhält man eine nahezu einheitliche *Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure*, wenn man 1 Thl. Phenyl-β-naphtylamin[5]) mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure kurze Zeit auf 25 bis 40° erhitzt. Die Säure ist in Wasser etwas löslich und kann daraus in feinen Krystallen erhalten werden. Das in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Natronsalz enthält 2 Mol. Wasser und ist in siedendem Wasser löslich; die alkoholische Lösung dieses Salzes zeigt eine lasurblaue Fluorescenz.

B. H. Paul und A. J. Cownley[6]) haben verschiedene Sorten von *Chininsulfat des Handels* untersucht und in denselben 0,40 bis 12,34 Proc. Cinchonidinsulfat gefunden.

Champigny und Choay[7]) fanden die Zusammensetzung der

---

[1]) Chem. Centr. 1889, 496 (D. R.-P. 45806). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 48 (D. R.-P. 45549). — [3]) Ann. 52, 361. — [4]) Chem. Centr. 1889, 496 (D. R.-P. 45940); Ber. (Ausz.) 1889, 83 (Patent). — [5]) JB. f. 1880, 622. — [6]) Pharm. J. Trans. [3] 19, 665. — [7]) Chem. Centr. 1889b, 503 (Ausz.).

in der Pharmacie angewendeten *Arseniate des Chinins* des Handels wechselnd (58 bis 74 Proc. Chinin und 21,8 bis 35,7 Proc. Arsensäure). Sie empfahlen folgende Bereitungsweise derselben zur Erzielung eines constanten Productes: Man löst 1 Aeq. basisches Chininchlorhydrat und 1 Aeq. arsensaures Kali (KH_2AsO_4 Sel de Macquer) jedes für sich in der Wärme in hinreichenden Mengen Wasser auf, mischt beide Lösungen, kocht das Gemenge einige Minuten, filtrirt nach dem Abkühlen, wäscht aus und trocknet an der Luft. Zur Erzielung eines schönen Salzes krystallisirt man das Präparat aus heifsem verdünnten Alkohol um.

E. Ritsert [1]) hat ein *Glycerin*, welches alle vorgeschriebenen Proben der Pharmokopoë bestand, untersucht und gefunden, dafs dasselbe beim Kochen noch reichliche Mengen alkalischer Phenolphtaleïnlösung entfärbte, und auch ammoniakalische Silberlösung mit demselben beim längeren Stehen im Dunklen einen mehr oder minder gefärbten Niederschlag erzeugte. — Reines Glycerin soll nach Ihm bei 150 bis 200° vollkommen flüchtig sein. Er fand auch in sieben Glycerinsorten geringe Mengen von Arsen.

E. Merck [2]) hat gefunden, dafs beim Eintragen der angesäuerten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine alkalische oder alkoholische Lösung von Thymol (oder einem Phenol überhaupt) in der Wärme ein *Quecksilberdoppelsalz mit Thymol*, $(C_{10}H_{13}O)Hg{-}Hg(NO_3)$, entsteht, welches leicht zersetzlich ist. Unter Anwendung von *Quecksilberacetat* erhält man das Salz $(C_{10}H_{13}O)Hg{-}Hg(C_2H_3O_2)$.

Die badische Anilin- und Sodafabrik [3]) erhielt *Monomethyl-* und *Monoäthyl-m-amidophenol* aus Monomethyl- oder Monoäthylanilin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure unter 60° und Verschmelzen der Sulfosäuren mit Aetzkali bei 200 bis 220°. Diese Substanzen lösen sich in Säuren und Aetzalkalien leicht auf; mit Phtalsäureanhydrid condensirt liefern sie *symmetrische Dialkylrhodamine* [4]). Monomethyl-m-amidophenol ist ein zäh-

---

1) Chem. Centr. 1889, 53, 448 (Ausz.). — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 555 (D. R.-P. 48 539). — 3) Daselbst, S. 425 (D. R.-P. 48 151). — 4) JB. f. 1888, 2873 f.

flüssiges Oel; Monoäthyl-m-amidophenol bildet jedoch farblose, fadenförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 62°. Beide Substanzen lösen sich in Wasser wenig auf, leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Aether; in Ligroïn sind sie fast unlöslich.

Nach J. D. Riedel[1]) erhält man *p-Monoamidophenetol*, wenn man eine Portion desselben (?) diazotirt und mit Phenol zu *Aethyldioxyazobenzol* paart, letzteres mit Bromäthyl und Lauge äthylirt und das in glänzenden gelben, bei 156° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Diäthyldioxyazobenzol* mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Nach Angabe der Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co.[2]) erhält man den *Formyl-p-amidophenoläther* durch Erhitzen von 50 kg salzsaurem p-Amidophenoläther mit 20 kg getrocknetem ameisensauren Natron und etwa 5 kg Ameisensäure am Rückflufskühler. Die Reactionsmasse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; der Aether krystallisirt dann aus den Auszügen beim Erkalten in weifsen, glänzenden, geschmacklosen Blättchen vom Schmelzpunkte 69°. Derselbe besitzt dem *Phenacetin*[3]) gegenüber keine antipyretischen Eigenschaften, zeigt jedoch eine sehr kräftige Einwirkung auf das Rückenmark und ist ein sicheres Gegenmittel gegen Strychnin.

R. Leuckardt[4]) hat *Thiophenole* resp. *Thiophenetole* durch Einwirkung von Salzen sogenannter Thiosäuren auf Diazokörper dargestellt. Danach entstehen bei der Einwirkung der Salze der Thiokohlensäuren auf Diazokörper die Ester der genannten Säuren, welche leicht verseift werden können. Läfst man beispielsweise xanthogensaure Salze auf Diazobenzolchlorid einwirken, so verläuft die Reaction nach folgenden zwei Gleichungen: $C_6H_5N_2Cl + MSCS{-}OC_2H_5 = C_6H_5SCS{-}OC_2H_5 + N_2 + MCl$ und $C_6H_5SCS{-}OC_2H_5 + H_2O = COS + C_2H_5OH + C_6H_5SH$. Werden die Ester auf etwa 200° erhitzt, so zerfallen sie in Thiophenetole und in Kohlenoxysulfid. Bei der Einwirkung von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 463 (D. R.-P. 48 543). — [2]) Daselbst, S. 555 (D. R.-P. 49 075). — [3]) JB. f. 1888, 2452, 2575, 2600. — [4]) Chem. Centr. 1889, 175 (D. R.-P. 45 120).

unterschwefligsauren Salzen auf Diazokörper erhält man ölige Producte, welche unter dem Einflufs von Schwefelsäure und Zinkstaub in Thiophenole und schwefligsaure Salze zerfallen.

Nach einem Patente [1]) der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel erhält man das *β-δ-Amidonaphtol* durch Verschmelzen von β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron mit Aetznatron bei 260 bis 300°. Aus der filtrirten und angesäuerten Lösung kann das neue Amidonaphtol mit Soda gefällt werden. Dasselbe löst sich leicht in verdünnten Aetzalkalilaugen oder Säuren auf und ist in Wasser schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in weifsen, concentrisch gruppirten Nädelchen. Bei 200° sintert es zusammen und sublimirt unter Zersetzung.

Ewer und Pick [2]) haben eine neue *Naphtalindisulfosäure* und aus derselben ein *Dioxynaphtalin* gewonnen. Die Disulfosäure wird durch Sulfurirung der β-Naphtalinsulfosäure bei Temperaturen unter 150° erhalten und scheidet sich dieselbe auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus. Wird diese Disulfosäure mit dem vier- bis fünffachen Gewicht an Alkali bei 220 bis 250° verschmolzen, so resultirt das neue *α-β-Dioxynaphtalin* vom Schmelzpunkte 135,5°, welches aus Benzol in gezackten Blättchen krystallisirt erhalten werden kann.

Nach einem Patente [3]) der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erhält man die *α-Naphtol-α-monosulfosäure* [4]) durch Erhitzen von naphtionsaurem Alkali mit Aetznatronlauge (50 Proc. Aetznatron enthaltend) in Autoclaven auf 240 bis 260° unter Druck.

Nach einem Patente derselben Actiengesellschaft [5]) erhält man eine neue *α-Naphtoldisulfosäure* in der Weise, dafs man Naphtalin in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure (von 23 Proc. Anhydridgehalt) sulfurirt, in das Gemisch in der Kälte Salpetersäure von 45° Bé. einlaufen läfst, das Reactionsproduct

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 375 (D. R.-P. 47816). — [2]) Chem. Centr. 1889, 208 (D. R.-P. 45229). — [3]) Ber. (Ausz.) 1889, 116 (D. R.-P. 46307); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 142. — [4]) JB. f. 1883, 1811. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 49 (D. R.-P. 45776); Chem. Soc. Ind. J. 8, 280 (Patent).

verdünnt, mit Kalkmilch schwach alkalisch macht, die vom Gyps abfiltrirte Lösung der Kalksalze der entstandenen Nitronaphtalindisulfosäuren mit Schwefelsäure und Eisen reducirt und mit Kalkmilch übersättigt. Das Filtrat von dem erhaltenen Niederschlage versetzt man mit Soda und dampft zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Natronsalz der bekannten Amidonaphtalindisulfosäure [1]) aus; aus der Mutterlauge fällt Salzsäure das *saure Natriumsalz* einer neuen *Naphtylamindisulfosäure*, welches aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt werden kann und dann prismatische Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bildet. Die Diazoverbindung der neuen Säure ist ein schwer löslicher, in Nadeln krystallisirender Körper; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert er die neue α-Naphtoldisulfosäure, deren *Natriumsalz* in langen farblosen Prismen mit 6 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Durch Salpetersäure wird die neue Säure oxydirt; mit Diazobenzol und Diazonaphtalin combinirt, liefert dieselbe neue *Azofarbstoffe*; aus den Tetraazoverbindungen des Diphenyls, Ditolyls und Stilbens entstehen mit ihr Baumwolle direct färbende Farbstoffe.

Nach unten angegebener Quelle [2]) wurde von der chemischen Fabrik, vormals E. Schering, ein Condensationsproduct aus Chloral und Formamid, das *Chloralamid*, $CCl_3C(OH, H, HCONH)$, in den Handel gebracht, welches von v. Mering, Reichmann, Hagen und Hüfler als Schlafmittel (1 bis 3 g pro Dosis, höchste Tagesdose 7 g) empfohlen wird. Dasselbe bildet weifse, etwas bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkte 115°; beim Destilliren zerfällt es in seine Componenten. Es löst sich in 10 Thln. kaltem Wasser und in 1,5 Thln. 96grädigem Alkohol. Wird Chloralamid mit Wasser auf 60° erhitzt, so zerlegt es sich ebenfalls in seine Bestandtheile. Alkalien zersetzen dasselbe gleichfalls leicht, während verdünnte Säuren ohne Einflufs sind.

Nach E. Fischer [3]) soll man zur Darstellung von *o-Mononitrobenzaldehyd* das o-Nitrobenzylchlorid zunächst in ätherartige

---

[1]) JB. f. 1887, 2582. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 560 (Ausz.). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 529 (D. R.-P. 48722).

Verbindungen (wie o-Nitrobenzylacetat, -benzoat, -oxalat oder o-Nitrobenzylsulfocyanid, o-Nitrobenzylsulfonsäure, o-Nitrobenzylthiosulfonsäure) überführen und diese entweder direct in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure, Salpeter-Schwefelsäure oder salpetersauren Salzen oxydiren, oder aber die Ester erst in o-Nitrobenzylalkohol überführen und diesen dann nach bekannten Methoden zu Aldehyd oxydiren.

Y. Schwartz und G. Lösekann[1]) haben gefunden, daſs die wässerige *Oxymethylsulfosäure* des Handels nicht die Säure $SO_2(OH)CH_2{-}OH$, sondern eine *Anhydroformaldehyd-dioxymethylsulfosäure*, $CH_2(OCH_2{-}SO_2OH)_2$, enthält.

Nach Angabe der Farbenfabriken, vormals F. Bayer u. Co.[2]) gelingt es, das *Diäthylsulfonmethyläthylmethan*, welches ein viel kräftigeres Schlafmittel als *Sulfonal*[3]) ist, auf folgende zwei Arten zu gewinnen. Methyläthylketon und Aethylmercaptan werden durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas zu dem Mercaptol des Methyläthylketons condensirt, welches ein bei 198 bis 200° unzersetzt siedendes Oel bildet. Dieses Mercaptol oxydirt man mittelst einer verdünnten Lösung von Permanganat und etwas Säure, wodurch das in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 76° krystallisirende Diäthylsulfonmethyläthylmethan gebildet wird. Oder es werden molekulare Mengen von Acetaldehyd und Aethylsulfhydrat mittelst Salzsäuregas zu einem bei 186 bis 188° unzersetzt siedenden Körper condensirt, welcher durch entsprechende Oxydation das in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 75,5° krystallisirende *Diäthylsulfonmethylmethan* liefert. Wird letzteres mit Aethyljodid und Natronlauge äthylirt, so entsteht ebenfalls das Diäthylsulfonmethyläthylmethan. Das unter denselben Bedingungen aus Propionaldehyd zu erhaltende *Mercaptol* bildet ein unangenehm riechendes, bei 190 bis 200° siedendes Oel. Bei der Oxydation dieses Mercaptols entsteht das in weiſsen, milchigen Prismen vom Schmelzpunkte 77° krystallisirende *Diäthylsulfonäthyläthylmethan*, welches durch Methylirung ebenfalls ein *Diäthylsulfonäthylmethylmethan* liefert.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1533. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 683 (D. R.-P. 49073). — [3]) JB. f. 1888, 2117, 2452, 2576.

Nach einem Patente [1]) der Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co. in Elberfeld erhält man leicht die sogenannten *Mercaptole* [2]), wenn man die von Bunte [3]) beschriebenen alkyl-unterschwefligsauren Salze in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure behandelt. Durch Oxydation dieser Mercaptole mit Kaliumpermanganat erhält man die *Sulfonale* [4]).

E. Baumann [5]) liefs sich die *Herstellung* von *Diäthylmercaptol* und des daraus zu erhaltenden *Diäthylsulfondiäthylmethans* [6]) patentiren. Danach wird in eine mit Eis gekühlte Lösung von 14 kg Aethylsulfhydrat (Aethylmercaptan) und 10 kg Diäthylketon bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das sich nach wenigen Stunden auf Zusatz von Wasser als Oel abscheidende, durch Waschen mit Natronlauge und Rectification im Vacuum gereinigte Mercaptol siedet bei 225 bis 230° und besitzt einen unangenehmen, stark ätherischen Geruch. Dasselbe wird mit fünfprocentiger Lösung von Kaliumpermanganat und Essigsäure so lange versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt; die Flüssigkeit ist dann aufzukochen, zu filtriren und einzudampfen, worauf sich das neue Disulfon in silberglänzenden, bei 89° schmelzenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen abscheidet. Es löst sich in kaltem Wasser schwer auf, leicht dagegen in heifsem Wasser, Aether und Alkohol. Unter Wasser schmilzt es.

E. J. Johnson-Johnson [7]) empfahl zur *Gewinnung* reiner *Essigsäure*, die rohe, aus dem Calciumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure der Einwirkung von Chromsäure, resp. von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu unterwerfen.

Denigès [8]) schrieb vor, zur *Reinigung der Oxalsäure* für analytische Arbeiten 200 g dieser Säure mit 50 ccm gewöhnlicher Salpetersäure und dem gleichen Volumen Wasser in einem Kolben von zwei Litern Inhalt einige Minuten zu kochen, hierauf mit 1200 bis 1500 ccm Wasser zu vermischen, eventuell zu erhitzen

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 115 (D. R.-P. 46 333). — [2]) JB. f. 1885, 1216 ff. — [3]) JB. f. 1874, 201. — [4]) Escales und Baumann, Ber. 1886, 2815. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 683 (D. R.-P. 49 366). — [6]) Vgl. JB. f. 1888, 2114, 2117. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 1, 858 (Engl. Pat. 13 336). — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 80 (Ausz.).

und dann der Krystallisation zu überlassen. Nach einigen Stunden gieſst man die Mutterlauge ab, dampft sie auf den vierten Theil ein und überläſst sie abermals der Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle werden nochmals umkrystallisirt und hierauf an der Luft getrocknet.

A. Starting[1]) beschrieb die Bereitung (Sublimation) von *Benzoësäure aus Harz*.

F. v. Heyden[2]) hat gefunden, daſs salicylsaures Kalium oder basisch salicylsaures Kalium beim Erhitzen unter Druck auf 180° und darüber ohne Abspaltung von Phenol in das *Kaliumsalz* der *p-Oxybenzoësäure* übergeht. Ebenso entsteht diese Säure ohne Wiederabspaltung von Phenol, wenn man Phenolkalium auf 180° im Druckgefäſse erhitzt und trockene Kohlensäure einleitet.

Nach H. Baum[3]) erhält man *Dithiosalicylsäure*, $(C_6H_3OH-CO_2H)S-S(C_6H_3OH-CO_2H)$, wenn man molekulare Mengen von Salicylsäure mit Chlor-, Brom- oder Jodschwefel längere Zeit auf 120 bis 150° erhitzt. Die hellgelbe, harzige Schmelze wird dann in Sodalösung aufgenommen und aus der Lösung durch Salzsäure die neue Säure als harzige, strohgelbe Masse gefällt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig auf; ihr *Natriumsalz* wird aus concentrirter wässeriger Lösung durch Kochsalz als helleigelber, krystallinischer Niederschlag gefällt.

M. v. Nencki und F. v. Heyden's Nachfolger[4]) haben nach dem bereits bekannten Verfahren[5]) nunmehr folgende neue *Salole* hergestellt:

Salicylsaures o-Kresol, dicke Tafeln,	Schmelzpunkt	. . .	34 bis 35°
„ m-Kresol, Schuppen,	„	. . .	73 „ 74°
„ p-Kresol, „	„	. . .	39 „ 40°
o-Kresotinsaures Phenol, Nadeln,	„	. . .	48°
„ o-Kresol, „	„	. . .	38°
„ m-Kresol, „	„	. . .	57°
„ p-Kresol, erstarrt langsam,	„	. . .	29°

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 27, 410. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 464 (D. R.-P. 48 356). — [3]) Ber. (Ausz.) 1889, 175 (D. R.-P. 46 413); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 144 (Patent). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 193 (D. R.-P. 46 756). — [5]) JB. f. 1886, 1440, 1878, 2069, 2070.

m-Kresotinsaures	Phenol, Schuppen,	Schmelzpunkt . . .	47°
„	o-Kresol, „	„ . . .	48°
„	m-Kresol, kurze Prismen,	„ . . .	68°
„	p-Kresol, lange Nadeln,	„ . . .	79°
p-Kresotinsaures	Phenol, Nadeln,	„ . . .	92 bis 93°
„	o-Kresol, erstarrt langsam,	„ . . .	34°
„	m-Kresol, Nadeln,	„ . . .	63°
„	p-Kresol, dicke Säulen mit Pyramiden,	„ . . .	74 bis 75°
Salicylsaures Methylresorcin, Pyramiden		„ . . .	68°
p-Oxybenzoësaures Phenol,		„ . . .	176°
Anissaures Phenol,		„ . . .	75 bis 76°
p-Aethoxybenzoësaures Phenol,		„ . . .	110°
Salicylsaures Guajacol,		„ . . .	65°
Salicylsaures Thiophenol,		„ . . .	52°

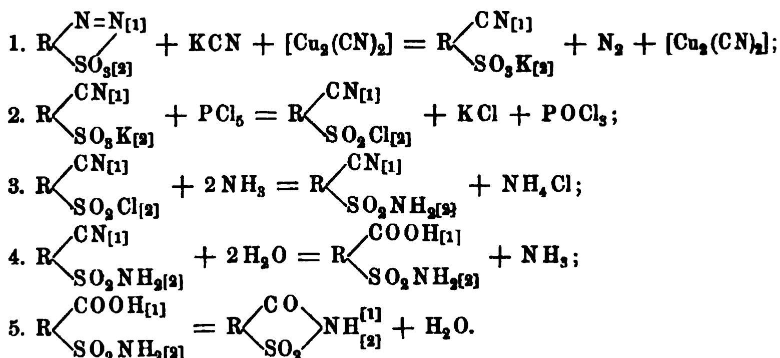
Brouardel, G. Pouchet und Ogier[1]) haben das *Saccharin*[2]), seinen *Nachweis*, seine *Verwendung* als Nahrungsmittel und seinen Einfluſs auf die Gesundheit unter Berücksichtigung der Arbeiten von Aducco und Mosso[3]), Stutzer[4]), Salkowski[5]), Stadelmann[5]) und Leyden[5]), sowie der neuesten Untersuchungen von Brouardel und Loye beschrieben. Im Allgemeinen haben diese Untersuchungen die Unschädlichkeit der in Rede stehenden Verbindungen, Hunden gegenüber, ergeben. In welcher Weise jedoch sich die Wirkungen des Saccharins bei andauerndem Genuſs stellen werden, läſst sich gegenwärtig noch nicht entscheiden.

Nach Plugge[6]) hebt eine 0,03 procentige Lösung des *Saccharins*[7]) die Wirkung des Ptyalins völlig auf, verlangsamt die Verdauung des Eiweiſses sehr bedeutend und beeinträchtigt die Wirkung des Pankreassaftes. Er hält demnach die Verwendung dieses Versüſsungsmittels, insbesondere für Diabetiker, als schädlich.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik nahm ein Patent[8]) auf die *Darstellung* von *Methylsaccharin* oder *Methylbenzoësäure-*

[1]) Chem. Centr. 1889, 52 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1885, 2098, 2099. — [3]) JB. f. 1886, 2075 f.; f. 1887, 2585. — [4]) JB. f. 1885, 2098 f. — [5]) Nicht in den JB. übergegangen; vgl. Chem. Centr. 1887, 539, 1437. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 407 (Ausz.). — [7]) JB. f. 1885, 2098, 2099. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 494 (D. R.-P. 48583).

sulfinid [1]) durch Ueberführung der bisher unbekannten *Cyan-o-sulfamide* unter Wasseraufnahme und Ammoniakabspaltung in die Sulfinide nach folgenden Reactionsgleichungen:



$$1.\ R\left\langle\begin{matrix}N=N_{[1]}\\ SO_{3[2]}\end{matrix}\right. + KCN + [Cu_2(CN)_2] = R\left\langle\begin{matrix}CN_{[1]}\\ SO_3K_{[2]}\end{matrix}\right. + N_2 + [Cu_2(CN)_2];$$

$$2.\ R\left\langle\begin{matrix}CN_{[1]}\\ SO_3K_{[2]}\end{matrix}\right. + PCl_5 = R\left\langle\begin{matrix}CN_{[1]}\\ SO_2Cl_{[2]}\end{matrix}\right. + KCl + POCl_3;$$

$$3.\ R\left\langle\begin{matrix}CN_{[1]}\\ SO_2Cl_{[2]}\end{matrix}\right. + 2NH_3 = R\left\langle\begin{matrix}CN_{[1]}\\ SO_2NH_{2[2]}\end{matrix}\right. + NH_4Cl;$$

$$4.\ R\left\langle\begin{matrix}CN_{[1]}\\ SO_2NH_{2[2]}\end{matrix}\right. + 2H_2O = R\left\langle\begin{matrix}COOH_{[1]}\\ SO_2NH_{2[2]}\end{matrix}\right. + NH_3;$$

$$5.\ R\left\langle\begin{matrix}COOH_{[1]}\\ SO_2NH_{2[2]}\end{matrix}\right. = R\left\langle\begin{matrix}CO\\ SO_2\end{matrix}\right\rangle NH\begin{matrix}{}^{[1]}\\ {}_{[2]}\end{matrix} + H_2O.$$

Die nach der Sandmeyer'schen Reaction [2]) aus p-Toluidin-m-sulfosäure erhaltene *Toluolcyansulfosäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, SO_3H_{[3]}, CN_{[4]})$, liefert ein tief gelb gefärbtes, in glasglänzenden Prismen krystallisirendes, wasserhaltiges *Kaliumsalz*, welches nach dem Entwässern und Behandeln mit Phosphorpentachlorid das aus Ligroïn in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 67° krystallisirende *Toluolcyansulfochlorid* giebt. Das aus letzterem mit Ammoniak erhaltene *Toluolcyansulfamid* löst sich in Wasser und Spiritus schwer, dagegen in ätzalkalihaltigem Wasser leicht auf und kann aus Pyridin in weifsen Blättchen gewonnen werden. Zur Darstellung des Sulfinids werden 10 kg des Sulfamids in 50 kg Wasser vertheilt und mit so viel Natronlauge (40° Bé.) versetzt, als erforderlich ist, um eine klare Lösung zu erzielen. Nach vier- bis fünfstündigem Kochen dieser Lösung am Rückflufskühler und nachfolgendem Ansäuern fällt das Sulfinid als weifses Krystallpulver aus. Dasselbe kann durch Umkrystalliren aus Wasser in Form von farblosen, glänzenden Prismen von intentiv süfsem Geschmack erhalten werden, welche bei 246° schmelzen und sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser viel leichter auflösen. Wird bei der Verseifung des Toluolcyansulfamides ein

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 2098, 2099. — [2]) Daselbst, S. 1473 f.

groſser Ueberschuſs von Alkali verwendet, so erhält man eine nicht süſs schmeckende, krystallinische Säure.

C. Liebermann und F. Giesel [1]) lieſsen sich die Ueberführung der amorphen Basen der Cocablätter in *Ecgonin* (durch Kochen mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1,1 bis 1,2) und die Umwandlung des letzteren (durch Benzoylirung) in *Benzoylecgonin* [2]) patentiren.

Im American Chemical Journal [3]) wurde über die technische *Darstellung* und theilweise Synthese des *Cocaïns* nach C. Liebermann und F. Giesel [4]) berichtet.

L. A. Adrian [5]) besprach die Verwendung von *Kälte* in der *Erzeugung pharmaceutischer Extracte* und beschrieb ein Verfahren, sowie dazu gehörige *Apparate* [6]) zur Gewinnung derartiger Extracte unter Verwendung sehr niedriger Temperaturen.

Explosive Körper; Zündmassen.

Brookmann [7]) hat die Erscheinungen beim *Brennen von Gasgemischen* studirt. Danach sind Gasgemische mit weniger als 5,5 Proc. Grubengas, 7 Proc. Wasserstoff oder 1,5 Proc. Leuchtgas mit Luft weder für sich brennbar noch explosiv. Diese Gemische verbrennen aber in unmittelbarer Nähe einer Flamme oder einer sonstigen Wärmequelle. Bei einem Gemisch nach obigen Grenzzahlen findet ein ruhiges Abbrennen statt; je mehr jedoch von den brennbaren Gasen vorhanden sind, um so mehr nähert sich das einfache Abbrennen der Explosion. Das Maximum der Explosibilität liegt bei einem Gehalte von 9,5 Proc. Methan, 30 Proc. Wasserstoff oder 14 bis 15 Proc. Leuchtgas. Steigt der Gehalt auf 13,5 Proc. Sumpfgas, 75 Proc. Wassertoff oder

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 968 (D. R.-P. 47602); Monit. scientif. [4] 3, 727. — [2]) JB. f. 1886, 1701 f.; f. 1888, 2249. — [3]) Am. Chem. J. 11, 216 (Ausz.). — [4]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 1, 234. — [6]) Daselbst, S. 228. — [7]) Chem. Centr. 1889, 491 (Ausz.).

30 Proc. Leuchtgas, so vermag das Gasgemisch nunmehr weder zu explodiren, noch zu verbrennen, wenn nicht von Aufsen Luft hinzu tritt; ist letzteres der Fall, so findet ruhiges Abbrennen statt. Wo bei schlagenden Wettern Kohlenoxyd auftritt, findet immer die Mitwirkung von Kohlenstaub statt, welcher die Kohlensäure reducirt. Die häufige Beobachtung, dafs bei Explosionen in Gruben zwei oder mehr zeitlich und örtlich getrennte Explosionen vorkommen, erklärt sich aus der Vereinigung des bei der ersten Explosion übrig gebliebenen Gases mit dem Sauerstoff der nachher hinzugetretenen äufseren Luft. Während sich ein Gemisch von Wasserstoff und Luft schon durch rothglühende Körper (etwa 500°) entzündet, erfordert ein Grubengas-Luftgemisch eine viel höhere Temperatur (etwa 800°), um entzündet zu werden. Durch rothglühende Drähte gelang es ferner, nur Gasmischungen zu entzünden, in denen auf 1 Thl. Wasserstoff höchstens 8 Thle. Grubengas kamen.

Bein [1]) hat einen *Apparat* angegeben zur genauen Bestimmung des *Entzündungspunktes* resp. *Detonationspunktes von Sprengstoffen.*

Aus einem Berichte [2]) von O. Guttmann über Neuheiten in der *Explosivstoff-Industrie und Sprengtechnik* konnte Nachstehendes entnommen werden. Dahmen und Straufs haben ein *Sicherheits-Dynamit* angegeben; dasselbe wird gewonnen, indem man Glycerin mit etwas Nitrobenzol mischt, das Gemisch dann auf gewöhnliche Weise nitrirt und nach dem Waschen mit Wasser bei 50° mit Kieselguhr vermengt. — Emmens erhielt einen Sprengstoff „*Emmensit*“ durch Auflösen von Pikrinsäure in Salpetersäure von 50 bis 60° Bé.; beim nachfolgenden Eindampfen der Lösung scheiden sich zuerst rhombische, gelbe Krystalle, dann andere von lichterer Farbe und endlich ein graues Pulver ab. Die Krystalle werden dann am Paraffinbade bei 200° mit Ammoniumnitrat verschmolzen. Der Sprengstoff führt auch den Namen *Emmensäure.* — A. Nobel stellte einen *Sprengstoff* aus salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak in Verbindung mit Nitro-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 667. — [2]) Dingl. pol. J. 273, 62.

glycerinpräparaten her. — E. Kubin und A. Siersch mischten zur Herabsetzung der Explosionstemperatur und zur Verdünnung der Explosionsgase zum *Dynamit* 20 bis 50 Proc. schwefelsaures oder chlorsaures Ammonium. — J. Mayer hat Versuche mit *Soda-Wetterdynamit* und *Ammon-Wetterdynamit* ausgeführt, welche ergaben, dafs letzteres mit wenigen Ausnahmen, ersteres aber stets absolut ungefährlich in Schlagwettern und Kohlenstaub sei, vorausgesetzt, dafs die Ladungsmenge 150 g nicht übersteigt. — J. W. Skoglund verwendete als *rauchloses Pulver* eine Mischung von Nitrocellulose oder Pikrinsäure mit kohlensaurem oder oxalsaurem Ammon; H. St. Maxim erhielt ein solches Pulver durch Auflösen von Schiefswolle im luftleeren Raum durch Essigätherdämpfe, Pressen der Masse und Zerschneiden derselben nach Art des Kieselpulvers. — C. F. Hengst verwendete zu gleichem Zwecke eine von Kieselsäure befreite *Strohnitrocellulose*. — Das *Amid-Pulver* von F. Gaens enthält 101 Thle. Kalisalpeter, 80 Thle. Ammoniaksalpeter und 40 Thle. Holzkohle. — A. Nobel erhielt ein *rauchloses Pulver* aus Sprenggelatine und Campher. — In diesem Aufsatze ist auch der Bericht der englischen Explosivstoff-Inspectoren für das Jahr 1888 angeführt.

C. N. Hake [1]) besprach die Bestimmung der theoretischen *Wirksamkeit der Sprengmittel*, sowie die Vortheile und Eigenschaften von *Nitroglycerin*, *Sprenggelatine* [2]), *Carbodynamit* [3]); *Roburit* [4]), *Bellit* [5]), *Securit* [6]) und des *Favier'schen Sprengstoffes* [7]).

A. Vosmaer [8]) besprach das Sprengmittel *Romit* [9]), welches aus Naphtalin, Paraffin, kohlen- und salpetersaurem Ammon besteht und theilte die befriedigenden Resultate unter Verwendung dieses Sprengmittels in Magneteisensteingruben mit. — C. Nicolaysen [10]) bemerkte hierzu, dafs der Romit bei etwas höherer Temperatur selbstentzündlich und daher gefährlich sei, weshalb derselbe nur in ungemischtem Zustande aufbewahrt oder ver-

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 8, 518. — 2) JB. f. 1886, 2079, 2080. — 3) Siehe diesen JB., S. 2681. — 4) JB. f. 1887, 2600. — 5) Daselbst. — 6) JB. f. 1888, 2721. — 7) Dieser JB., S. 2681. — 8) Chem. Zeitg. 1889, 1077. — 9) JB. f. 1885, 2104. — 10) Chem. Zeitg. 1889, 1158.

sendet werden solle. — A. Vosmaer[1]) machte daraufhin die Resultate der vergleichenden Prüfung der Wirkung von Dynamit und Romit bekannt und gab zu, dafs das Aufbewahren von gemischtem Romit gefahrvoll sei.

P. Seidler[2]) liefs sich *Sprengstoffe*, resp. *Schiefsmittel* aus Nitraten, Chloraten, Chromaten oder Permanganaten und *Diazosulfosäuren* als Zusätze zu bekannten Sprengmitteln, wie Dynamit oder Nitroglycerin, patentiren. Da bei der Explosion der Diazosulfosäuren eine Feuererscheinung nicht auftritt, sollen dieselben überall da, wo die Gefahr einer Entzündung von Schlagwettern oder von Kohlenstaub durch andere Sprengstoffe zu befürchten ist, verwendet werden.

A. Doutrelepont[3]) hat das Verfahren zur Darstellung von *Sprengstoffen* aus gewöhnlicher oder entzuckerter *Melasse* von F. W. Giles[4]) dahin abgeändert, dafs Er die oxydirten oder nicht oxydirten Zuckersäfte und Melassen vor ihrer Nitrirung noch einer Vorbereitung unter Zusatz von Alkohol, Aether, schwefliger Säure oder Glycerin unterwarf. Diese Vorbereitung besteht nebst dem Zusatze in dem Erhitzen der Masse auf 80 bis 90° unter Druck und nachfolgendem Eindampfen zu einer Consistenz von 32 bis 34°.

Nach E. Braive[5]) wurden in der Dynamitfabrik von Schlebbach bei Köln vergleichende Versuche mit dem von E. Müller erfundenen *Grisoutit* und anderen Sprengstoffen ausgeführt, wobei Gemenge von Leuchtgas, Luft und Kohlenstaub in Anwendung kamen. Der Grisoutit (*Wetterdynamit*) besteht aus einem Gemenge von Nitroglycerin mit wasserhaltigen Salzen, die wie Magnesiumsulfat ihr Wasser bei geringer Temperaturerhöhung abgeben. Das bei der Explosion verdampfende Wasser kann die Explosionsgase soweit abkühlen, dafs deren Temperatur unter dem Entflammungspunkte des Grubengases bleibt. Die Versuche mit diesem Sprengmittel fielen sehr zufriedenstellend aus. —

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1338. — [2]) Ber. (Ausz.) 1889, 122 (D. R.-P. 46205). — [3]) Ber. (Ausz.) 1889, 156 (D. R.-P. 45857). — [4]) JB. f. 1885, 2102. — [5]) Chem. Centr. 1889 b, 960 (Ausz.).

E. Müller hat auch eine *gefahrlose Zündschnur* hergestellt, in der die Pulverseele in einer Umhüllung von feinem Eisendrahtgeflecht abbrennt; zur Entzündung dieser Zündschnur diente ein eigener Zündapparat.

Favier [1]) erzeugte einen *Sprengstoff* durch Mischung von 9 Thln. *Mononitronaphtalin* mit 91 Thln. Ammoniumnitrat, welcher nur durch eine Zündkapsel zur Explosion gebracht werden kann.

Nach einer Notiz im Chemischen Centralblatt [2]) besteht der neue Sprengstoff *Roburit* [3]) aus Ammoniumnitrat mit chlorirten oder nitrirten Benzolderivaten. Derselbe ist gegen Stofs, Schlag oder Reibung unempfindlich, brennt im Feuer ruhig ab und kann nur durch eine Sprengkapsel von 1 g Ladung zur Explosion gebracht werden. Roburit gefriert nicht und entzündet weder Schlagwetter noch Kohlenstaub. Die Sprengkraft ist ungefähr ebenso grofs wie die des Dynamits; die Wirkung des Sprengmittels ist jedoch in Folge der langsamen Gasentwickelung eine schiebende und keine zertrümmernde.

Im Moniteur scientifique [4]) wurde die Herstellung folgender *Explosivstoffe* beschrieben: *Explosivstoff* von Favier, bestehend im Wesentlichen aus Mononitronaphtalin, Ammoniumnitrat und Paraffin (s. o.); *Flameless Powder* von H. Schoeneweg (bestehend in der Umhüllung der Explosivstoffe mit Oxalsäure oder Oxalaten und nöthigenfalls mit entzündlichen Stoffen); *Romit* von Sjöberg [5]); *Carbo-Dynamit* von W. D. Borland (bestehend in Gemischen von Nitroglycerin oder Dynamit mit Korkkohle).

Nach J. Mayer [6]) hat sich in aufgewirbeltem Kohlenstaub und in Schlagwettern ein *Wetterdynamit* der Firma Nobel bewährt, welches aus 52 Proc. Nitroglycerin, 14 Proc. Kieselguhr und 34 Proc. Krystallsoda zusammengesetzt war. Im Bleicylinder ergab eine Probe dieses Soda-Wetterdynamits einen Ausschlag von 575 ccm, Gelatinedynamit II einen solchen von 750 bis 800 ccm

---

1) Chem. Centr. 1889b, 429 (Ausz.). — 2) Daselbst, S. 534 (Ausz.). — 3) JB. f. 1887, 2600. — 4) Monit. scientif. [4] 3, 314. — 5) JB. f. 1887, 2600. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 191 (Ausz.).

und Dynamit III einen solchen von 400 bis 450 ccm. *Ammonwetterdynamite*, aus Nitroglycerin und Salmiak bestehend, sind weniger sieher als Sodadynamite und aufserdem sehr lästig durch die Salmiakdämpfe. Wenig sicher waren auch die Gemische von Nitroglycerin und Bittersalz, sowie die von Kubin [1]) vorgeschlagenen aus Nitrobenzolgelatine, Ammonnitrat und Ammonsulfat.

A. Nobel [2]) erhielt *Sprengstoffe* von hornartiger Beschaffenheit durch Auflösen von *Nitrocellulose* (mit oder ohne Zusatz von Nitrostärke oder Nitrodextrin) in Nitroglycerin unter Mithülfe von Campher, Benzol, Aceton und ähnlich wirkenden Substanzen. Den Sprengmitteln können auch noch Nitrate, Chlorate oder Pikrate bei einer Temperatur von 60° beigemengt werden.

A. Nobel [3]) (A. V. Newton) erhielt ein Patent auf die *Herstellung* von *Explosivstoffen* für Feuerwaffen. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus einem Gemisch von Nitroglycerin und Nitrocellulose mit oder ohne Nitrostärke resp. Nitrodextrin und nöthigenfalls Oxydationsmitteln. Als Bindemittel, resp. zur Lösung wird Campher, Benzol oder Aceton angewendet.

Nach Neukirch [4]) wurden in der Versuchsstrecke am Brückenbergschachte I bei Zwickau *Sprengstoffversuche* ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs durch Wasserbesatz die Eigenschaft des Gelatinedynamits, Kohlenstaub zu entzünden, aufgehoben wird. Schüsse mit 300 g, resp. 560 g Roburit [5]) gaben Kohlenstaubexplosionen. Securit [6]) gab schon in Mengen von 100 bis 175 g Explosionen, während erst 500 bis 600 g *neuer Securit* dasselbe Resultat lieferten. Wetterdynamite (welche leider wenig beständig sind) gaben selbst bei 1000 g Ladung keine Explosionen.

A. W. Cronquist [7]) gab für verschiedene *Explosivkörper* an, bei wie viel Fufspfunden dieselben von einem fallenden Gewicht zur Explosion gebracht werden.

F. Gaens [8]) erhielt ein billiges, kräftiges und nahezu *rauch-*

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2679. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 345 (Engl. Pat. 1886, 1471). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 214 (Engl. Pat. 1471). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 219 (Ausz.). — [5]) Vgl. JB. f. 1887, 2600. — [6]) Vgl. JB. f. 1888, 2721. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 969. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 554 (D. R.-P. 48 933).

loses Schiefspulver durch Mischen von 60 Thln. Kalisalpeter, 15 Thln. humussaurem Ammoniak und 2 Thln. Nitrocellulose (Collodiumwolle), welche in Essigäther zu einer Gallerte gelöst worden war. Das humussaure Ammoniak wird erhalten durch Auskochen von Torf mit Lösungen von kohlensaurem Natron, Neutralisiren der Lösungen mit einer Säure, sowie Waschen, Filtriren und Trocknen des entstandenen Niederschlages.

C. F. Hengst[1]) hat ein *rauch- und flammenloses Schiefspulver* angegeben. Danach nitrirt man Strohstoff (Haferstroh) mit Salpeter- und Schwefelsäure in bekannter Weise, wäscht und kocht mit Wasser aus, wäscht hierauf mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und behandelt schliefslich zwei bis sechs Stunden lang mit einer Lösung, welche auf 1000 Liter Wasser etwa 12,5 kg Kaliumnitrat, $3^1/_8$ kg Kaliumchlorat, 12,5 kg Zinksulfat und 12,5 kg Kaliumpermanganat enthält. Die erhaltene Masse wird geprefst, gepulvert, gekörnt und getrocknet.

R. A. Baird[2]) hat ein *Feuerlöschmittel* untersucht. Dasselbe bestand aus einer Lösung von Natriumthiosulfat, Chlornatrium, Salmiak und Ammoniak in Wasser.

Thonwaaren; Glas.

In mehreren Aufsätzen von R. Zsigmondy[3]) wurden Neuerungen und neue Untersuchungen in der *Technologie des Glases* mitgetheilt. Danach hat R. Weber den Einflufs der *Zusammensetzung des Glases* auf die *Depression der Thermometer* studirt und kam dabei zu folgenden Resultaten: Der Gehalt an Kieselsäure kann in weiten Grenzen schwanken, ohne auf die Depression von Einflufs zu sein. Der Kalkgehalt der Gläser variirt zwischen 10 und 15 Proc. bei abwechselnden Verhältnissen zum Alkali;

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1266 (D. R.-P. 48265). — [2]) Am. Chem. J. 11, 38. — [3]) Dingl. pol. J. 273, 37, 82, 129.

eine namhafte Influenz auf die Depression macht sich nicht geltend; ein gröfserer Kalk- oder Kieselsäuregehalt kann den Fehler, den das gleichzeitige Vorhandensein von Kali oder Natron hervorruft, nicht corrigiren. Selbst ein hoher Natrongehalt (2,4 Aeq. auf 8 Aeq. SiO_2 und 1 Aeq. CaO) giebt gute Resultate. Thonerde in der Menge von 0,28 bis 4,39 Proc. hat keinen Einflufs auf die Depression, erleichtert aber die Verarbeitung. Besonders wichtig ist die vollkommene Durchschmelzung und Homogenität der Gläser. Der Gehalt an Kali in Natrongläsern kann selbst 1 Proc. übersteigen, ohne den Depressionsbetrag wesentlich zu steigern. Er besprach auch die Herstellung von Thermometern für höhere Temperaturen. — H. F. Wiebe hat Versuche über die *Standänderungen der Thermometer* nach Erhitzung auf höhere Temperaturen ausgeführt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Craft's Annahme, dafs bei lang andauernder Erhitzung auf eine und dieselbe Temperatur die Eispunktserhebung schliefslich ein Maximum erreicht, scheint sich zu bestätigen. 2. Lang andauernde Erhitzungen auf höhere Temperaturen machen den Eispunkt für niedere Temperaturen nahezu beständig (für chemische Thermometer aus Jenaer Normalglas dürfte ein 24stündiges Erhitzen auf 300° vor der Herstellung der Scala genügen). 3. Thermometer aus englischem Bleiglase und solche aus Thüringer Glase verhalten sich beim Erhitzen ungünstiger als Thermometer aus Jenaer Gläsern und aus dem bei älteren deutschen Fabrikaten angewandten Kaliglase. 4. Das Jenaer Normalglas verhält sich in dieser Beziehung mehr als dreimal so günstig wie das gewöhnliche Thüringer Glas. 5. Zwischen den durch andauernde Erhitzung hervorgerufenen Eispunktsanstiegen und den durch kurze Erwärmung auf 100° erzeugten vorübergehenden Erniedrigungen des Eispunktes besteht für die untersuchten Gläser die Beziehung, dafs einem gröfseren Abstieg auch ein höherer Anstieg entspricht. — E. Hussak und Schumacher prüften die Eigenschaften der Gläser, welche durch Einführung von Kalksilicat ($CaSiO_3$) in Natriumsilicat ($3 Na_2O . SiO_2$) und Calciumborat ($2 CaO . B_2O_3$) entstanden waren. — E. Hussak untersuchte *sphärolitische Entglasungsproducte*. — Schott hat

gefunden, dafs der hohe *Aluminium*gehalt die Ursache der guten Eigenschaft des *Thüringer Glases* ist, sich wiederholt ohne Entglasung anwärmen zu lassen. — A. Frank theilte die Analysen einiger besonders widerstandsfähiger *Flaschengläser* mit:

	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_2	60,4	56,7	57,3	57,4	56,7
Al_2O_3	8,1	9,7	10,5	10,6	10,3
Fe_2O_3	1,2	1,4	1,3	2,3	1,3
MnO	—	—	—	—	7,5
CaO	23,4	24,3	24,4	23,9	13,9
MgO	1,1	0,5	1,5	0,4	—
Na_2O	5,7	7,3	4,9	5,4	10,4

C. Barus und V. Strouhal haben gefunden, dafs, wenn man von *Glasthränen* mittelst Flufssäure nur eine Schicht von 0,5 mm ablöst, sie die Neigung zum Explodiren ganz verlieren. — O. Reuter ist es gelungen, *massives Goldrubinglas* herzustellen. — O. Schott hielt einen Vortrag über *Glasschmelzerei* für optische und andere wissenschaftliche Zwecke, in welchem Er auch die Einführung von neuen Körpern in das Glas, wie von Borsäure, Phosphorsäure, Lithium, Zink, Cadmium, Cer, Didym, Erbium, Thallium, Wismuth, Antimon, Molybdän u. s. w. besprach. — F. Mylius [1]) gab ein neues Verfahren der *Prüfung des Glases durch Farbenreactionen* an. Dasselbe beruht darauf, dafs feuchter Aether Glas angreift und dafs das hierdurch an die Oberfläche angesetzte Alkalisilicat durch Jodeosin gefärbt wird. — Reich und Co. erzielten eine *Metallglanzätze* auf Glas oder keramischen Gegenständen, indem sie die auf gewöhnliche Weise geätzten Gegenstände dem Einflusse reducirender Gase aussetzten. — R. E. Frank beschrieb ein verbessertes Verfahren, *Glas zu decoriren*. Danach wird die zu ornamentirende Fläche mit einem lichtempfindlichen Firnifs überzogen, das Bild als Muster aufgelegt und das ganze dem Lichte ausgesetzt. Sodann wird die Fläche mit färbenden Oxyden oder Emails eingestaubt, die verschieden stark auf der Fläche haften, je nach der Einwirkung des Lichtes auf dieselbe. Als Firnifs dient eine Mischung von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 418 (Ausz.).

500 Thln. Wasser, 1 Thl. Gelatine, 10 Thln. Gummitraganth, 3 Thln. Quittenkerne und 40 Thln. Kaliumdichromat. Die Oxydschicht wird durch einen Ueberzug von dickem Terpentin geschützt und der Ueberschufs an Firnifs durch Essig weggenommen. Nach dem Trocknen mufs der Gegenstand noch mit Oxyden colorirt und in einem Ofen gebrannt werden.

S. Zsigmondy [1]) schrieb eine Abhandlung über *Kryolith* und seine Stellvertreter in der *Glasindustrie*, in welcher Er zunächst die älteren Arbeiten über diesen Gegenstand und besonders auch das mit Flufsspath und thonerdehaltigen Materialien erhaltene *Spathglas* [2]) besprach. Aus dieser Zusammenfassung konnte Er nachstehende Schlüsse ziehen: 1. Der trübende Bestandtheil des Kryolithglases ist nicht Kieselfluornatrium, sondern wahrscheinlich Fluoraluminium; 2. Fluornatrium, sowie Kieselfluornatrium, einem guten Kalkglase zugesetzt, sind nicht im Stande, dasselbe zu trüben, da sich beide in der Glühhitze des Siemens-Ofens verflüchtigen; 3. Fluornatrium und Thonerde, gemeinsam dem Glassatze zugefügt, geben gute Opalgläser; 4. Fluorverbindungen der Metalle wirken auf freie Kieselsäure bei Weifsglühhitze gerade so aufschliefsend ein, wie die Flufssäure bei gewöhnlicher Temperatur; ist die Kieselsäure gebunden, so schmelzen sie mit dem Silicate unverändert zusammen; 5. Die Zusammensetzung guter *Kryolithgläser* läfst sich annähernd durch die Formel $R_2O.(^1/_2$ bis $1) RO.6SiO_2 + (^1/_7$ bis $^1/_2) Al_2Fl_6$ ausdrücken. Zur Gewinnung des zur Milchglaserzeugung benöthigten *Fluornatriums* schlug Er folgende Methode vor: Man schmilzt Flufsspath (1 Mol.) mit Potasche (2 Mol.) und Kieselsäure (1 Mol.) zusammen, laugt die Schmelze mit wenig Wasser aus, und versetzt die so erhaltene concentrirte, heifse Lösung von Fluorkalium mit einer bei 38° gesättigten Lösung von Soda, wodurch Fluornatrium ausfällt und kohlensaures Kali regenerirt wird. Er beschrieb auch eine Abänderung der *Fluortitrirungsmethode* von Knöfler [3]) unter Ver-

---

[1]) Dingl. pol. J. 271, 36, 80. — [2]) Vgl. Benrath, JB. f. 1869, 1080; Williams, daselbst, S. 1001; Hagemann und Jörgson, JB. f. 1874, 1133; Ebell, JB. f. 1877, 1164; Weinreb, JB. f. 1885, 2107 f. — [3]) JB. f. 1885, 1927.

wendung von $^1/_{10}$-Normalchlorcalciumlösung und Phenolphtaleïn. — A. Tedesco [1]) machte hierzu in einem Aufsatze über *Milchglas* die Bemerkung, dafs Er bereits im Jahre 1883 ein Patent [2]) auf die Herstellung von Milchglas und Emaille mittelst Fluornatrium und einem thonerdehaltigen Material erhielt.

F. Fouqué [3]) berichtete über einen zufällig beim Bruch eines Glasofens entstandenen *Glasflufs*. Derselbe war im Inneren vollkommen glasartig und gegen die Oberfläche krystallinisch, von *Wollastonit*krystallen durchsetzt und zeigte keine Spur von Fluidalstructur.

S. P. Thompson [4]) hat eine Methode angegeben, um sich zu überzeugen, ob *Glasröhren* oder *Glasgefäfse* gut ausgekühlt sind oder nicht. Man bringt die Gegenstände zu diesem Zweck in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungscoëfficienten (am besten eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Alkohol) und läfst polarisirtes Licht senkrecht zur Axe der Röhre oder des Gefäfses hindurchtreten. Das Licht zeigt beim Austritte dieselben Erscheinungen, wie beim Durchtritt durch eine viereckige Platte aus dem Glase, nur sind die äufseren Farben naturgemäfs nicht so deutlich, wie die mittleren. Bei schlechter Abkühlung des Glases ist aber die Färbung immer besonders deutlich zu sehen.

D. Lindo [5]) *analysirte* eine gröfsere Anzahl von *Gläsern*, vorwiegend Natrongläser.

R. Reynolds [6]) besprach die *Löslichkeit von Flaschenglas.*

Nach R. Weber [7]) beruht das *Angreifen der Gläser durch Alkohol oder Aether* auf dem Wassergehalt dieser Flüssigkeiten.

Nach Demselben [8]) geschieht das *Rauhwerden des Glases* an der Oberfläche dadurch, dafs die durch die Luftfeuchtigkeit gebildete Schicht von Hydrosilicaten Wasser verliert und schuppenartig abblättert. Beim vollständigen Mattwerden des Glases bilden sich, wie bei den Laven, krystallinische Ausscheidungen schwerer schmelzender Silicate, wie *Wollastonit*. Nach Pelouze mangelt

---

1) Dingl. pol. J. **271**, 424. — 2) JB. f. 1885, 2108. — 3) Compt. rend. **109**, 5. — 4) Chem. Centr. 1889, 760 (Ausz.). — 5) Chem. News **60**, 14, 33, 41. — 6) Chem. Soc. Ind. J. **8**, 707 (Ausz.). — 7) Chem. Centr. 1889b, 563 (Ausz). — 8) Daselbst, S. 947 (Ausz.).

solchen Gläsern *Thonerde*, welche nach Weber auch den Flufs befördert. Nach Versuchen des Letzteren erschwert ein Gehalt an Thonerde das Entglasen, verhindert diese Erscheinung jedoch nicht vollständig. — Nach Frank hat das Rauhwerden der Gläser auch in der Verdampfung (?) der Alkalien seinen Grund.

Appert und Henrivaux [1]) besprachen die Ursachen des *Entglasens* der gewöhnlichen *Handelsgläser* und identificirten die hierbei sich krystallinisch ausscheidenden Substanzen als Wollastonit, Pyroxen, Melilit (Humboldtit) oder Feldspath, je nachdem die Gläser Kalk-Natrongläser, Magnesia-Eisenoxydulgläser oder Thonerdegläser waren.

F. Mylius und F. Foerster [2]) haben eingehende Studien über die *Löslichkeit von Glas in Wasser* ausgeführt und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. *Wasserglas* zersetzt sich mit Wasser in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil je nach Zeit, Concentration und Temperatur durch das Alkali hydratisirt und dadurch gelöst wird. 2. Die Kaligläser sind bei weitem löslicher als die Natrongläser, die Unterschiede verschwinden aber in dem Mafse, als die Gläser reicher an Kalk werden. 3. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure, wie durch den Kalk gebunden; die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Wasser wird durch das Vorhandensein von Doppelsilicaten aus Kalk und Natron oder Kali bedingt. 4. In heifsem Wasser sind von allen bekannten Glassorten die bleihaltigen Flintgläser am wenigsten löslich. 5. Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heifses Wasser ist von derjenigen durch kaltes Wasser verschieden.

O. Schott [3]) studirte das Verhalten von *Glas* gegen *destillirtes Wasser*, speciell das Eindringen des letzteren in die Oberfläche des Glases. Es geht daraus hervor, dafs das Wasser nicht nur Glassubstanz auflöst, sondern dafs es auch in das Glas eindringt und nach der späteren Verdampfung beim Trocknen feine

[1]) Compt. rend. 109, 827. — [2]) Ber. 1889, 1092; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 418 (Ausz.); Chem. Centr. 1889, 759 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889, 556 (Ausz.).

Absplitterungen hervorruft. Dieses Eindringen findet hauptsächlich bei stark kalihaltigen Gläsern statt, während Natrongläser widerstandsfähiger erscheinen. Manche stark alkalihaltige Gläser ziehen schon aus der Luft so viel Wasserdampf an, dafs ihre Oberfläche dadurch verändert wird. Gläser, welche viel Natron enthalten, überziehen sich allmählich mit einer leicht ablösbaren krystallinischen Kruste.

Henrivaux[1]) berichtete über den Einflufs des *Aluminiums* auf die *Farbe* und Güte des *Glases*. Danach hat das Aluminium bei Gegenwart von Spuren von Eisen einen beträchtlichen, schädigenden Einflufs auf die Farbe des Glases, indem es das Eisen in Form von stark färbendem Eisenoxyd zu erhalten sucht. Um weifse Gläser zu erzielen, mufs man daher jede Spur von Aluminium fern halten. Aufserdem macht das letztere das Glas spröde, hart, schwer kühlbar und weniger geschmeidig; aluminiumhaltige Gläser haben auch das Bestreben, nicht homogen zu bleiben; sie sind immer weich und selbst blätterig.

T. W. Hogg[2]) hat durch eingehende Versuche gefunden, dafs das *Bleioxyd* schon bei relativ niedriger Temperatur unter seinem Schmelzpunkte sich *verflüchtigt*. Die Versuche wurden mit Gläsern ausgeführt, auf welche Bleioxyd aufgestreut war; das Anfressen der gläsernen Unterlagen und derjenigen Gläser, die über dem in Schriftzügen aufgestreuten Bleioxyd in einiger Entfernung blieben, bewies die Flüchtigkeit des Oxydes, welches letztere überdies noch durch Reagentien nachgewiesen werden konnte.

W. Schultze[3]) hat gefunden, dafs der *Biergeschmack* in *bleihaltigen Biergläsern* rasch leidet. Auch bleifreie Gläser beeinträchtigen den Geschmack, sowie den Geruch des Bieres, doch nicht so intensiv, als die bleihaltigen Gläser. Hauptsächlich sei es die Kohlensäure des Bieres, welche die Glassubstanz angreife.

R. Zsigmondy[4]) hat in Gemeinschaft mit C. Haller zahlreiche Versuche der *Löslichkeit der Sulfide im Glase* (*neue Farben*)

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 850 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 739 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 684. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 761 (Ausz.). — [4]) Dingl. pol. J. 273, 29.

mit günstigem Erfolg durchgeführt. Mehrfach Schwefelkalium färbte den Glassatz schwarz, uransaures Natron und Schwefelnatrium ergaben nur ein lichtgelb-bräunliches Glas; Schwefelwolfram lieferte ein unscheinbares, röthlichgelbes Glas, während Schwefelmolybdän je nach Umständen gelbe, braune, dunkelrothbraune bis schwärzlich-grünbraune Gläser erzeugte. Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelwismuth gaben lediglich farblose oder nur schwach gefärbte Gläser, dagegen erzeugte Schwefelkupfer ein braunes bis kupferrubinrothes Glas, Schwefelblei ein schwärzliches bis braunes Glas, Schwefelsilber ein anfangs schwärzlichrubinrothes, später gelbbraun werdendes Glas, Schwefelnickel ein schön amethystviolettes und Schwefelcadmium ein sattgelbes, etwas ins Grünliche spielendes Glas.

C. E. Guignet und L. Magne[1]) beschrieben die *rothen Gläser* von Kirchenfenstern aus dem 12. und 13. Jahrhundert. Die Herstellung solcher rothen Gläser kann übrigens mit Hülfe von Kupferchlorür vorgenommen werden. Es ist noch nicht entschieden, ob die rothe Färbung hierbei von Kupferoxydul oder von ausgeschiedenem Kupfer herrührt. Derartige Gläser können ferner auch dadurch erzeugt werden, dafs man ein blaugrünes, Kupferoxyd enthaltendes Glas mit einem durch Eisenoxyd gelb gefärbten Glas im geschmolzenen Zustande mischt, wodurch eine grüne Masse entsteht, welche von dunkelrothen Streifen durchzogen und sehr effectvoll ist. Alte rothe Fenstergläser erwiesen sich, unter dem Mikroskop betrachtet, ebenfalls als aus zwei auf oder in einander geschmolzenen Gläsern bestehend.

F. Knapp[2]) theilte anläfslich der Discussion über die *getrübten Gläser* — besonders Kryolithgläser[3]) — mit, dafs norwegischer Feldspath, im Porcellanofen geschmolzen, eine unansehnliche, undurchsichtige Schmelze gab, dafs jedoch bei nachfolgendem Zusatz von Kalk zunächst reines, blasenfreies Glas mit lebhaftem Glanz, bei gröfserem Kalkzusatz sehr schönes Opalglas, bei sehr grofsem Zusatz von Kalk endlich ein vollkommenes Milchglas entstand. In

[1]) Compt. rend. 109, 448. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 388. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2107, 2108 und diesen JB., S. 2686.

diesem Falle sind daher weder Phosphate noch Fluorverbindungen die Ursache der Trübung des Glases.

Zufolge einer Notiz [1]) in Dingler's Journal wird in Schweden ein neues *optisches Glas* unter Zusatz von Phosphor und Bor (oder wahrscheinlich von Borsäure und Phosphorsäure) erzeugt, welches vollkommen durchsichtig, sehr hart und politurfähig ist und sich leicht auf achromatische Linsen verarbeiten lassen soll.

A. Lainer [2]) beschrieb in einem Aufsatze das *Mattätzen des Glases* und theilte mit, dafs man gegenwärtig zu diesem Zwecke nicht mehr die theueren Fluoralkalien im fertigen Zustande verwendet, sondern sich die Aetzflüssigkeiten durch Neutralisation von Flufssäure mit kohlensauren Alkalien unter Zusatz anderer Salze oder Säuren bereitet. Er gab mehrere Recepte für solche Aetzflüssigkeiten an und empfahl besonders eine von Kampmann hergestellte Masse.

Nach einer Notiz [3]) in Dingler's Journal wird zum *Platiniren von Glas* einerseits Platinchlorid gut mit Lavendelessenz vermischt, andererseits ein Flufsmittel, bestehend aus Lavendelöl, borsaurem Blei und Bleioxyd, hergestellt; beide Gemenge werden dann zu einem Teige zusammengerührt und mit feinen Pinseln auf das Glas aufgestrichen, worauf dieses nach dem Trocknen bei niedriger Rothgluth in einer Muffel gebrannt wird.

Nach Versuchen von M. Rösler [4]) bildet der *vulkanische Sand der Eifel* eine farbige Glasurfritte und einen geeigneten Flufsmittelzuschlag für Thonwaaren, bei denen die Eisenfärbung nicht schädlich ist. Die Zusammensetzung dieses Sandes ist folgende:

	Grober Sand Proc.	Feiner Sand Proc.
Kieselsäure	52,61	52,31
Thonerde	13,98	15,75
Eisenoxydul	8,49	7,22
Kalk	10,92	10,47
Magnesia	7,81	7,04
Kali	1,69	2,26

[1]) Dingl. pol. J. 273, 479 (Ausz.). — [2]) Daselbst 272, 237. — [3]) Daselbst 271, 528 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 551 (Ausz.).

	Grober Sand Proc.	Feiner Sand Proc.
Natron	2,36	3,10
Phosphorsäure	Spur	Spur
Schwefelsäure	0,52	0,38
Glühverlust	1,57	1,43

Krätzer[1]) theilte die Zusammensetzung und Darstellungsweise einer Anzahl von weifsen, hochrothen, tiefrothen und azurblauen *Glasuren für Ofenkacheln* mit.

Nach G. Bächer[2]) ist die *Herstellung* von *bleifreien Glasuren* eine umständliche und kostspielige Operation, infolge des nothwendig werdenden Brennens bei hoher Temperatur (in Flammöfen bei beginnender Weifsgluth). Die billigste Aufsenglasur besteht aus 100 Thln. trockenem Lehm, 20 Thln. Ockererde und einer Lösung von 8 Thln. Potasche in heifsem Wasser. Gute Innenglasuren bestehen aus 11 Thln. Feldspath, 15 Thln. gebranntem Kies, 9 Thln. Porcellanscherben, 9 Thln. kohlensaurem Kalk und 3,5 Thln. Kaolin, oder aus 48 Thln. Kaolin, 6 Thln. Porcellanerde, 20 Thln. gebranntem, weifsen Kies und 6 Thln. Feldspath.

H. Fleck[3]) hat das Verhalten von *emaillirten Metallgefäfsen* unter der Einwirkung schwach *saurer Flüssigkeiten* studirt und zunächst gefunden, dafs einprocentiger Essig nach 15 Stunden aus zwei emaillirten gufseisernen Töpfen bei mittlerer Temperatur 2,36 g resp. 1,42 g Glasurmasse aufgelöst hatte. Die Löslichkeit nahm jedoch nach $^1/_4$stündigem Kochen, selbst unter Zusatz von 1 Proc. Kochsalz, nicht wesentlich zu. In dem kalten Essig fanden sich hauptsächlichst Zinn, Thonerde, Kieselsäure und Borsäure vor. Kalter Essig löst aus der Glasur gufseiserner Töpfe viel mehr, als aus der Glasur blauer Blechtöpfe; von heifsem Essig werden umgekehrt die blauen Blechtöpfe mehr angegriffen.

J. Boeck[4]) hat Untersuchungen über *orientalische Emaille* auf Ziegeln und deren Nachbildung angestellt. Thon und türkisblaue Emaille von Ziegeln der Moschee Schah Zende in Samar-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 760 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 474 (Ausz.). — [3]) Daselbst 1889a, 51 (Ausz.). — [4]) J. pr. Chem. [2] 40, 158.

kand (welche Moschee von Timur erbaut wurde) ergaben bei der Untersuchung nachstehende Werthe:

	Thon	Emaille
Kieselsäure	60,35 Proc.	53,53 Proc.
Kupferoxyd	—	3,51 „
Bleioxyd	—	17,90 „
Kalk	14,52 „	3,00 „
Magnesia	3,72 „	0,33 „
Zinnoxyd	—	6,86 „
Kali	—	3,51 „
Natron	—	7,27 „
Eisenoxyd, Thonerde	18,10 „	3,11 „
Kohlensäure	2,68 „	—
Arsen und Mangan	—	Spuren

Eine der Analyse entsprechende Mischung von Sand, Kupferoxyd, Mennige, Kreide, Zinnoxyd, Potasche und Soda lieferte nur ein schwer schmelzbares, vollständig durchsichtiges Glas. Auch der Versuch der Einführung des Bleis und Zinns in Form der durch Calciniren einer Legirung von Zinn (5,44 Thle.) und Blei (16,6 Thle.) erhaltenen Mischung der Oxyde dieser Metalle (sogenannte *Calcine*) in die Glasmasse ergab erst dann ein der samarkander Emaille gleichendes Product, als das ganze Gemenge im Ofen nur eben gefrittet wurde, das Zinnoxyd daher nicht Zeit fand, sich im Glase zu lösen. Wurde diese Masse dann mit Wasser abgeschreckt, gepulvert und auf Thon in richtiger Weise aufgebrannt, so wurde ein der samarkander Emaille täuschend ähnliches Product erzielt. Er machte auch Bemerkungen über die Technik an den verschiedenen Moscheen bei Samarkand, wonach sich auf den Ziegeln derselben neben blauer Emaille auch braune (mit Mangan hergestellte), gelbe (zum Theil mittelst Blattgold gewonnene) und grüne (mittelst Chrom gefärbte) Emaillen vorfinden.

Aus einem Berichte von R. Zsigmondy[1]) über *Fortschritte in der Thonindustrie* konnte Nachstehendes entnommen werden. Petrik gab einige Recepte zur *Herstellung* von *Knochenporcellan* an. — H. Hanhart besprach das neue *Porcellan* in *Sèvres* und seine Geschichte. — P. Jochum berichtete über die von T. Taka-

---

[1]) Dingl. pol. J. 272, 326, 414, 462, 519.

matsu ausgeführten Untersuchungen von *japanesischen Emails* und *Glasuren.* Es wurden darin die Analysen von Grundstoffen, von Grünglas, nelkenfarbigem Glas, Smalte (Konja), bleifreien und bleihaltigen, gefärbten Gläsern, Recepte für Email und Zellenschmelz, sowie Verfahren zum Ueberziehen von Email mit Gold mitgetheilt. — H. Stein versuchte das *Rosa Dubarry* der alten Sèvresmanufactur nachzumachen. Die nach Vorschrift von Tenax hergestellte Farbe ertheilte der *Porcellanglasur* dunkelcarmoisinrothe Färbung. Durch Verminderung des Kalkes, sowie Erhöhung des Borsäuregehaltes der Farbe wurde eine mehr bläuliche Farbe erzielt. Eine schöne Fliederfarbe ergab die Mischung von 640 Zinnoxyd, 86 Borax und 54 Kaliumdichromat. Ein erhöhter Kalkgehalt zieht die Farbe ins Rothbraune. — Derselbe besprach auch in einem Aufsatze die Ursachen des Rückschrittes in der Herstellung *farbiger Porcellanglasuren.* — T. Deck theilte eine Reihe von Recepten zur Herstellung *transparenter farbiger Emails* auf Steingut mit. — Holzschuhen gab eine Reihe von *Basaltglasuren,* welche keine Risse bekommen, an. — Seger hielt einen Vortrag über *Unterglasurfarben.* — Hecht erzeugte *Unterglasur-Farblösungen* durch Mischen eines Gemenges von 75 Thln. Glycerin und 25 Thln. Alkohol mit:

Für Hellblau	4 g	Kobaltnitrat,
„ Dunkelblau	8 „	„
„ Hellbraun	6 „	Nickelnitrat,
„ Dunkelbraun . . .	12 „	„
„ Gelb	13 „	Urannitrat,
„ Rosa	55 „	Mangannitrat,
„ Graublau	7 „	Urannitrat,
	3 „	Kobaltnitrat,
„ Graubraun	20 ccm	Platinchlorid von 0,025 g Pt für 1 cbm.

Zur Darstellung der harzigen Lösungen werden nach Hecht 75 Thle. einer Mischung aus gleichen Theilen Anilin und Colophonium mit 25 Thln. einer Lösung der trockenen Nitrate in siedendem Weingeist gemengt. — M. Chester Stone erhielt *farbige Verzierungen* auf porösen *Thonwaaren* durch Entfernen der Glasur an einzelnen Stellen und Eintauchen des Gegenstandes in eine wässerige Farbstofflösung. — Als Ursache des *Auftreibens*

der Thonscherben im Brande wurde in der Thonindustrie-Zeitung eine durch die Anwesenheit von Sulfaten und Kohle bedingte Gasentwickelung angegeben. — Nach E. Nowotny ist die Suspension der Kaolintheilchen in der *Kaolinschlämmerei* durch die Anwesenheit geringer Mengen von kieselsaurem Alkali bedingt. — L. Petrik hat gefunden, dafs viele *Rhyolithe* und die aus denselben stammenden Thone zur *Porcellanfabrikation* geeignet sind. — C. Bischof analysirte und besprach den *feuerfesten Thon* von *Tiefenfucha* in Niederösterreich. — H. Rühle beschrieb die *Löthain-Meifsener Ofenthone*. — *Meifsener Kaolin* enthält nach Seger 51,39 Proc. SiO_2, 35,44 Proc. Al_2O_3, 0,72 Proc. Fe_2O_3, 0,75 Proc. MgO, 0,80 Proc. K_2O und 11,23 Proc. H_2O. — C. Bischof beschrieb den *Normalthon* erster Klasse und dessen Fundstätte. — Kosmann untersuchte das *Rohkaolin von Töppendorf* und *Thone von Schönbrunn* bei Prieborn. — *Thonproben* aus dem *Römerschachte*, welche bei 1450° rein weifs brannten, enthielten nach Seger im Durchschnitte: 66,05 Proc. SiO_2, 0,39 Proc. TiO_2, 23,98 Proc. Al_2O_3, 0,61 Proc. Fe_2O_3, 0,38 Proc. CaO, 0,14 Proc. K_2O, 8,61 Proc. H_2O und organische Substanz, sowie Spuren von Magnesia. — Chemische und mikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dafs die ursprüngliche Masse der *Zinkmuffeln* bei fortgesetztem Gebrauch in Zinksilicate, Aluminate und Zinkspinell übergeht. — Seger untersuchte *Kaolin von Seidlitz* (I), E. Adam *Thon aus Meifsen* (II) und C. Bischof *Thon von Klingenberg* am Main (III), sowie *Natronfeldspath aus Kragerö* in Norwegen (IV). Die Zusammensetzung dieser Materialien war folgende:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	56,30	58,77	49,90	65,35
Thonerde	31,25	28,81	33,68	21,66
Eisenoxyd	0,49	0,71	1,90	0,64
Kalk	0,42	9,28	0,48	1,79
Magnesia	Spur	0,17	0,44	0,16
Kali (Natron)	1,17	0,44	1,81	10,40
Wasser (organische Substanz)	10,64	11,03	11,63	0,25
Schwefel	—	—	0,036	—

C. Bischof und auch P. Jochum führten Versuche mit den Seger'schen *Probekegeln* [1]) aus. — C. Bischof veröffentlichte Studien über *Schwindung der Thone* und über den Werth der *Wedgewood'schen Pyrometer.* — C. Cramer hat eine neue *Scala* für die Bestimmung der *Qualität der Thone* aufgestellt. — C. Bischof theilte eine empirische *Berechnungsscala* für die *Feuerfestigkeit der Thone* mit, welche von Seger einer kritischen Besprechung unterzogen wurde. Den gleichen Gegenstand behandelte eine Abhandlung von H. Hecht, betitelt „Wie weit sind Quarz, Feldspath und alkalische Flufsmittel auf die *Schmelzbarkeit der Kaoline* von Einflufs“.

Aus einem Berichte von R. Zsigmondy [2]) über die *Untersuchung* und *das Verhalten des Cementes*, welcher hauptsächlichst die Untersuchung der Festigkeitseigenschaften von Cementen behandelt, konnte nur Nachstehendes entnommen werden. M. Candlot schrieb ein neues Werk über *Portland-Cement*, betitelt „Étude pratique sur le ciment de Portland“. — M. Meyer berichtete in einem Vortrage über die Bestimmungen der *Sinterungstemperaturen der Cemente.* Um einen Einblick in die bei der Einwirkung des Kalkes auf den Cement auftretenden Wärmeverhältnisse zu gewinnen, hat Derselbe einige calorimetrische Versuche angestellt, welche ergaben, dafs die calorimetrische Prüfung ein einfaches Mittel giebt, Cemente auf den Gehalt an Schlacken zu prüfen. — Tomëi hat gefunden, dafs ein rationelles *Lagern des Cementes* bessernd auf denselben einwirkt, während nicht sachgemäfses Lagern, besonders bei feuchter Luft, entschieden nachtheilig den Cement beeinflufst. — Schumann berichtete über die Veränderung der *Zugfestigkeit* des *Portland-Cementes* beim Erhärten im Seewasser. — Böhme hat Versuche ausgeführt über den Einflufs des *Frostes* auf die *Festigkeit der Cemente.* Aehnliche Versuche haben auch M. v. Froideville und Schott, ferner Dyckerhof und E. Riggenbach angestellt. — R. Dyckerhof bestimmte das Verhalten verschiedener *hydraulischer Bindemittel* bei verschiedener Art der Erhärtung. — L. Tetmajer berichtete

---

[1]) JB. f. 1886, 2088. — [2]) Dingl. pol. J. 273, 471, 551, 587.

über die *Volumenbeständigkeit* (auch über die Nomenclatur und Prüfungsbestimmungen) *hydraulischer Bindemittel.* — W. Michaelis besprach das Verhalten und die Schäden des *Portland-Cementes* am Stephans-Dome in Wien. — Ueber die schädlichen Wirkungen stark *magnesiahaltiger Cemente* berichtete Dyckerhof. — Candlot hat, ebenso wie C. Heinzel, gefunden, dafs die das *Abbinden des Cementes* verzögernde Wirkung des Meerwassers in dem Einflufs der Kalksalze und besonders des Chlorcalciums ihre Ursache finde. — Rinne sprach die Ansicht aus, dafs das *Chlorcalcium* den colloïdalen Zustand der Spaltungsproducte des *Cementes* mit Wasser aufhebt. — W. Michaelis vertheidigte den Zusatz von richtig gewählter, fein gemahlener Schlacke zu *Portland-Cement.*

A. Brandreth und O. Tropp[1]) haben ein verbessertes Verfahren der Fabrikation von *Cement* unter Anwendung von Alkalisalzen angegeben. Danach wird ein Gemenge von Schlacke der Roheisenerzeugung, Kalkstein, Dolomit oder Kreide und nöthigenfalls noch Bauxit fein gepulvert und mit der wässerigen Lösung eines Alkalisalzes, wie Chlorkalium, Steinsalz, Salpeter, Soda u. s. w. gemischt, die Mischung dann in Ziegel geformt, getrocknet und gebrannt, sowie in der bei den Cementfabriken üblichen Weise zerkleinert. Das Gemenge soll 60 bis 65 Proc. Calciumoxyd, 22 bis 26 Proc. Kieselsäure und 6 bis 10 Proc. Thonerde enthalten; der Alkalizusatz beträgt 0,3 bis 1 Proc. des Rohmateriales.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie[2]) wurden Auszüge aus den Protocollen der Verhandlungen des Vereins deutscher *Cement*fabrikanten und der Section für Cement des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaren, Kalk und Cement am 22. und 23. Februar 1889 mitgetheilt. Dieselben enthalten aufser Bekanntem nur Mittheilungen rein technologischen Inhaltes.

G. W. Hyde und W. J. Smith[3]) bestimmten die *Durchlässigkeit* von acht verschiedenen Sorten *Cement* und *Cementmörtel*

---

[1]) Dingl. pol. J. 273, 480 (Patent). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 366. — [3]) Daselbst, S. 552 (Ausz.).

für *Wasser* unter verschiedenem Druck. Die zur Untersuchung gelangten Marken waren folgende: 1. Union, Old Newark, 3. Brooks und Shoebridge Portland, 4. Stettin. Portland, 5. Anchor Coplay Portland, 6. Giant Portland, 7. Improved Union und 8. Egypt. Portland. Die Sorten 2 bis 8 wurden von O. Hough analysirt und für dieselben folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

		2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Löslich in Salzsäure	Kieselsäure	13,92	16,88	21,14	10,18	20,99	24,44	16,22
	Thonerde	8,52	6,92	1,02	4,55	4,12	4,69	—
	Eisenoxyd	3,20	3,82	2,01	2,41	5,18	3,80	—
	Phosphorsäure	1,82	1,08	—	1,33	1,17	0,50	—
	Kalk	45,07	58,40	66,04	59,91	60,75	52,39	55,74
	Magnesia	7,86	2,06	0,47	0,60	0,41	3,47	—
	Alkalien	1,61	1,03	1,78	1,61	1,79	2,03	—
Unlöslich in Salzsäure	Gyps	3,21	4,32	3,73	2,01	5,02	3,24	2,57
	Kieselsäure	11,33	4,99	4,36	13,39	1,45	5,17	7,35
	Thonerde und		0,60	Spur		—		
	Eisenoxyd	2,59			3,70		Spur	1,05
	Manganoxyde		Spur	—		—		
	Magnesia	0,86	0,36	—	0,31	—	—	—

Candlot [1]) studirte den Einfluſs des Chlorcalciums auf das *Abbinden des Portlandcementes* und kam zu dem Resultate, daſs die Bindezeit des Cementes mit der Menge des Salzes bis zu einem Höhepunkte (12 Stunden bei 20 g Chlorcalcium in einem Liter) zunimmt, dann aber rasch abnimmt. Versuche der Löslichkeit von Kalkhydrat in Chlorcalciumlösung ergaben, daſs die Löslichkeit in demselben Sinne schwankt, wie die Abbindezeit, so daſs man hiernach einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen annehmen muſs.

K. Zulkowski [2]) kritisirte die von Knapp [3]) aus dessen

[1]) Chem. Centr. 1889b, 270 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 543 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889b, 421 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 419 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1887, 2604.

Versuchen über Portlandcement und Hochofenschlacke gezogenen Schlüsse auf Grund eigener Arbeiten und der Publikationen von Förster und Mylius [1]). Er stellte für die *Erhärtung* des *Portlandcementes* eine Theorie auf, wonach das Brennen des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes eine Aufschliefsung des Thonerdeeisenoxydsilicates (Thon) durch den Kalk unter Bildung eines stark basischen, im Wasser angreifbaren Silicates bewirkt. Erfolgt das Brennen nur bis zur Sinterung, so ist das Product ein Gemenge von freiem Kalk in feinster Vertheilung und einem geschmolzenen oder gefritteten basischen Silicate. Beim Schmelzen tritt jedoch vollständige Bindung des Kalkes und damit zusammenhängend der Verlust der hydraulischen Eigenschaften des Cementes ein.

A. Gobin [2]) beschrieb die Herstellung und Eigenschaften der *Cemente* aus dem Departement *Isère*.

A. Prost [3]) beschrieb die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung des *Schlackencementes* und insbesondere die Zweckmäfsigkeit verschiedener Schlacken zu dessen Gewinnung.

J. Grosclaude [4]) beschrieb ebenfalls die Fabrikation und Eigenschaften des *Schlackencementes*.

L. D. Claye und P. Debray [5]) haben Versuche über die *Durchlässigkeit* von *Cement-Mörteln* und die Zersetzung derselben durch *Seewasser* angestellt. Danach filtriren Lösungen von Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid, in der Concentration, in welcher das Seewasser diese Salze enthält, durch Betonblöcke anfangs sehr lebhaft, nach einigen Tagen jedoch gar nicht mehr. Dabei trat Volumvergröfserung des Betons ein und dessen Gehalt an Magnesia nahm zu, während Kalk ausgeschieden wurde. Um diese Filtrirfähigkeit möglichst zu verhindern, ist das Augenmerk auf den Wasserzusatz beim Mischen von Portlandcement und Sand zu richten; 1 Thl. Portlandcement, 4 Thle.

---

[1]) Dieser JB., S. 2688. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 887 (Ausz.). — [3]) Ann. Min. [8] 16, 158; Bull. soc. chim. [3] 1, 452 (Ausz.). — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 888 (Ausz.). — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 216 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 48.

Sand und 11 Proc. Wasser vom Gesammtgewicht der genannten Bestandtheile geben den dichtesten Mörtel.

K. B. Lehmann und Ch. Nufsbaum [1]) haben Studien über *Kalkmörtel* und *Mauerfeuchtigkeit* ausgeführt. Hierbei diente zur Bestimmung des freien Wassers und Hydratwassers das Princip der Glässgen'schen Bestimmungsmethode in anderer Anordnung, indem der von freiem Wasser im kohlensäurefreien Luftstrom bei 100° befreite Mörtel geglüht, sowie das entweichende Wasser aufgefangen und gewogen wurde. Aus den Versuchen ergab sich zunächst, dafs nasser Mörtel nur Spuren von Kohlensäure aufnahm. Von 6 bis 0,5 Proc. Wasser findet die Kohlensäureaufnahme reichlich statt; es giebt aber auch eine untere Feuchtigkeitsgrenze, bei der keine oder nur eine sehr geringe Wasseraufnahme stattfindet. Mörtelschichten in der Nähe des Fufsbodens sind bedeutend feuchter, als die höheren, namentlich auf der Südseite. Der Putzmörtel über den Steinen ist fast ganz allgemein beträchtlich trockener, als der in gleicher Dicke entnommene Putz in den Fugen. Die Nordseite ist überhaupt in ihrer Putzschicht nicht unbeträchtlich feuchter, als die Südseite, nur in den alleruntersten Schichten und in den aus gröfserer Tiefe entnommenen Proben verschwinden die Differenzen. Sie stellten auch Versuche über die Veränderungen des Mörtels in einem Baue an und suchten auf Grund Ihrer dargelegten Erfahrungen ein Urtheil über verschiedene Punkte des Häuserbaues zu gewinnen. Aus den diesbezüglichen Ausführungen kann hier nur Folgendes hervorgehoben werden: Ein Haus dürfte bewohnbar sein, wenn die durchschnittliche Feuchtigkeit des Gesammtmörtels in Fugen und Verputz nicht über 1 Proc. steigt. Als absolut trocken ist eine Wand zu bezeichnen, wenn ihr Wassergehalt im Gesammtmörtel 0,4 bis 0,6 Proc. beträgt. Eine Kohlensäureaufnahme findet reichlich nur statt, wenn der Mörtel zwischen 5 bis 0,7 Proc. Wasser enthält; in feuchter Luft bleibt eine nasse Mauer monatelang fast ohne jede Kohlensäureaufnahme, ebenso

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 94, 336 (Ausz); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 399 (Ausz.).

nimmt eine trockene Mauer aus trockener Luft nur sehr langsam Kohlensäure auf. Nur durch Kohlensäureaufnahme erhärtet der Mörtel steinig. Aus feuchter Kohlensäure nimmt scharf getrockneter Mörtel ziemlich reichlich Wasser und sehr reichlich Kohlensäure auf. Zum Trocknen unserer nassen Mauern empfiehlt sich die Anwendung strahlender Wärme (Coakskörbe) viel mehr, als blofses Heizen und Lüften. Schliefslich theilten Sie noch die Resultate der Untersuchung des Mörtels im Salvatorschulhause zu München, sowie die Resultate der Studien über den Einflufs der Witterung auf den Gehalt des Verputzes an Wasser und Aetzkalk bei älteren Häusern, von Beutler, mit.

Kutscher[1]) hat in Thiel's Auftrage *Rheinsand*, *Mainsand* und *Sand von Wixhausen* in Bezug auf ihre Ausnutzung als *Bausand* untersucht und gefunden, dafs alle diese Sandsorten sich sehr nahe stehen.

F. Bente[2]) hat 135 verschiedene Proben *Mergel* untersucht und in denselben 0,0 bis 99,74 Proc. Calciumcarbonat, berechnet auf die bei 110° getrocknete Substanz, gefunden.

A. v. Löseke[3]) hat folgendes Verfahren zur Herstellung von *künstlichem Meerschaum* angegeben: Vermittelst einer Lösung von Natronwasserglas und Lösungen (1:15) von Magnesiumsulfat, Alaun und Chlorcalcium werden separirte Niederschläge von Silicaten erzeugt; andererseits wird aus Natriumsulfat und Chlorcalcium Gyps gefällt, der gewaschen, getrocknet und vollständig durch Erhitzen entwässert wird. In 15 kg Wasser von 40° werden 9 kg des gefällten Gypses schnell eingerührt und hierauf 3,5 kg des Magnesiasilicates, 1,5 kg des Thonerdesilicates und 2,5 kg des Calciumsilicates zugesetzt. Die Mischung wird dann gesiebt und auf mit Leinwand überdeckten Gypsplatten getrocknet. Die Silicate sind in Form der breiigen Niederschläge zu verwenden.

---

[1]) Gewerbeblatt f. d. Grofsherzogthum Hessen 1888, 258. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 36, 131. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 537.

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection.

E. T. Austen[1]) hielt einen Vortrag über die Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft der wissenschaftlichen *Bodencultur*.

T. Schloesing jun.[2]) hat zahlreiche *Bodenluftanalysen* ausgeführt und gefunden, dafs auch die Luft im Boden sich in Bewegung befindet.

E. Wollny[3]) hat Seine Untersuchungen[4]) über den *Kohlensäuregehalt der Bodenluft* fortgesetzt. Er fand nunmehr, dafs die Kohlensäureproduction im Boden mit der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt desselben steigt. Der Gehalt des Bodens an organischen Stoffen gelangt in der aus demselben sich entwickelnden Kohlensäuremenge nicht zum Ausdruck, wenn jene im Uebermafs im Erdreich auftreten. Die Kohlensäuremenge in der Bodenluft ist nur dann der Menge von vorhandener organischer Substanz proportional, wenn diese gering ist; die Kohlensäureproduction wächst dagegen bei höherem Gehalt des Bodens an diesen Stoffen in einem geringeren Grade, als die Menge der vorhandenen, sich zersetzenden Bestandtheile, oder bleibt unter Umständen trotz verschiedener Zufuhr von pflanzlichen und thierischen Resten sich gleich, weil bei höherem Kohlensäuregehalt der Bodenluft die Thätigkeit der bei der Verwesung betheiligten niederen Organismen gehemmt wird und mit zunehmender Menge der organischen Stoffe über eine gewisse Grenze hinaus die für deren Zerfall wichtigsten Eigenschaften des Bodens in einer der Intensität des Processes nachtheiligen Weise abgeändert werden. Die Menge der organischen Substanzen im Boden gelangt in dem Kohlensäuregehalt der Bodenluft aber auch dann nicht oder nur unvollständig zum Ausdruck, wenn die für den Zersetzungsprocefs wichtigsten Factoren (Wasser und

---

[1]) Trenton, N.J.: The John L. Murphy Publishing Co., State Printers 1889. — [2]) Compt. rend. 109, 673. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 36, 197. — [4]) JB. f. 1880, 1317 f.

bestimmte Temperatur) in einer dem Humusgehalt des Bodens entgegengesetzten Richtung ihre Wirkung geltend machen. Die Versuche mit *Jauche* ergaben, dafs dieselbe die Zersetzung der organischen Stoffe herabsetzt, sobald durch die zugeführte Flüssigkeit für die in dem Material enthaltene Salzlösung ein höherer Concentrationsgrad herbeigeführt wird, dafs aber dem Zerfall der organischen Substanzen, in Folge von Jauchedüngungen bei entsprechender Verdünnung der Flüssigkeit oder bei kräftiger Absorption der Salze derselben, Vorschub geleistet wird.

L. Sostegni[1]) hat Versuche über die chemische Zusammensetzung der wässerigen Lösungen, welche vermöge der *Capillarität* an die Oberfläche *der Ackerböden* gezogen werden, ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs die Menge der unter bestimmten Bedingungen in 24 Stunden an die Oberfläche gebrachten Mineralstoffe pro Quadratmeter Erdfläche zwischen 1,88 und 3,50 g schwankte. Zuerst erschienen an der Oberfläche Carbonate, dann der Reihe nach Sulfate, Chloride und Nitrate.

M. Müller[2]) beschrieb einen *Apparat* für Vorlesungen über Agriculturchemie, um mittelst desselben die *Absorptionsfähigkeit des Bodens* für in Wasser leicht lösliche Stoffe zu demonstriren.

P. P. Déhérain[3]) hat Untersuchungen über die *Erschöpfung des Bodens* durch Bebauung ohne Düngerzufuhr und über die Nützlichkeit der *organischen Substanz* im Boden ausgeführt, welche ergaben, dafs die organische Substanz einen Theil der nothwendigen Nährstoffe im gleichen Mafse für das Wachsthum der Rüben bildet, wie die Nitrate, Phosphate oder das Kali.

G. Ville[4]) hat eingehende Untersuchungen über das Verhältnifs ausgeführt, welches zwischen der *Farbe der Pflanzen* und dem *Gehalt des Bodens an Nährstoffen* herrscht. Er verglich die Farbe der auf bestimmten Böden gewachsenen Pflanzen mit grün gefärbten Wollmustern einerseits und hat andererseits aus den Pflanzen durch Petroleumäther das Carotin, sowie danach mit Alkohol das Chlorophyll ausgezogen und die Färbungen der-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 48 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 501. — [3]) Compt. rend. 109, 781. — [4]) Daselbst, S. 397.

selben verglichen. Die hierbei gewonnenen Resultate waren folgende: 1. Die Farbe der Blätter schwankt mit den Bedingungen, unter denen die Pflanzen gewachsen sind. 2. Die Farben der alkoholischen Lösungen des Chlorophylls (nach dem Ausziehen des Carotins gewonnen) correspondiren direct mit der Farbe der Blätter. 3. Die orangegelben Lösungen des Carotins schwanken in der Intensität entsprechend den Chlorophylllösungen. — Derselbe [1]) hat auch Untersuchungen über die Relation zwischen den physikalischen Charakteren der *Pflanzen* und dem Reichthum an *Nährstoffen* im *Boden* ausgeführt, welche ergaben, dafs der Einflufs der Zusammensetzung des Bodens sich geltend macht auf den Wuchs, die Gröfse, die Farbe, den Carotin- und Chlorophyllgehalt der Pflanzen, sowie auf die Gröfse der Ernte.

Berthelot [2]) hat, angeregt durch Seine Versuche über die *Fixirung des Stickstoffs* durch den Boden und die Vegetabilien [3]), untersucht, ob bei langsamen Oxydationen Stickstoff fixirt werde. In altem Aether, sowie in Aether, der längere Zeit mit Luft behandelt worden war, konnte Er Spuren von Salpetersäure nachweisen. Bei den Versuchen mit Terpentinöl, Mesitylen, Bittermandelöl und Oelsäure gelang ein Nachweis von Salpetersäure nicht, da diese Substanzen mit Schwefelsäure stark gefärbt werden. Bei der langsamen Oxydation des Eisens konnte Er geringe Mengen Ammoniak nachweisen; diese Mengen waren jedoch so gering, dafs man daraus nicht mit Sicherheit auf einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Ammoniakbildung und Oxydation des Eisens schliefsen konnte.

P. P. Dehérain [4]) berichtete über den *Verlust* und *Gewinn* an *Stickstoff* auf den Versuchsfeldern von Grignon in den Jahren 1875 bis 1889. Alle ohne Dünger cultivirten Böden verloren bedeutende Mengen Stickstoff. Wenn die Böden nach einigen Jahren an Stickstoff verarmt waren, gewannen sie wieder an dieser Substanz.

---

[1]) Compt. rend. 109, 628. — [2]) Daselbst 108, 543; Ann. chim. phys. [6] 17, 500; Bull. soc. chim. [3] 2, 74. — [3]) JB. f. 1885, 2122; f. 1887, 2606 f. — [4]) Compt. rend. 108, 873.

Péchard [1]) hat den Einfluſs des *Gypses* und des *Thones* auf die *Conservirung des Stickstoffs* in unbebauten *Böden*, sowie die Fixirung des atmosphärischen Stickstoffes und die Nitrification studirt. Danach beträgt der Verlust an Stickstoff in einem nur wenig feuchten, mit organischem Stickstoff versehenen unbebauten Sandboden in 18 Monaten etwa 70 Proc. Der Zusatz von Gyps setzt diesen Verlust auf 58 Proc. herab; der hierbei conservirte Stickstoff findet sich in Form von Ammoniak und Salpetersäure vor. Feuchtigkeit unterstützt die Nitrification wesentlich, während die Trockenheit dieselbe beeinträchtigt. Sind die Bedingungen der Nitrification ungünstig, so entwickelt sich der Stickstoff als Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder freier Stickstoff. Der Gyps hält das Ammoniak in Form des Sulfates, also in einer der Nitrification günstigen Form zurück. Es deutet nichts darauf hin, daſs der Sandboden während der Versuchszeit etwa Stickstoff aus der Atmosphäre könnte aufgenommen haben. Geringe Zusätze von Kochsalz fördern in Folge der Hygroskopicität des Salzes die Nitrification. Ein Zusatz von Thon (10 Proc.) zum Sandboden vermindert den Stickstoffverlust des letzteren, beeinträchtigt aber eher die Nitrification. Gyps und Thon unterstützen sich daher gegenseitig, indem der Thon Ammoniak zurückhält, der Gyps dasselbe jedoch in die für die Nitrification günstige Form des Sulfates überführt, wodurch der Thon von Neuem neue Mengen Ammoniak binden kann. Ein Sandboden, welcher 40 Proc. Thon und 5 Proc. Gyps enthielt, verlor nicht nur keinen Stickstoff, sondern gewann in der Versuchszeit noch 28,53 Proc. seines Gesammtgehaltes an Stickstoff, welcher wahrscheinlich aus der Atmosphäre stammt. Demnach ist die Anwendung des Gypses in den meisten Böden förderlich.

Th. Schloesing [2]) ist auf Grund Seiner Versuche zu der Ansicht gekommen, daſs ein unbebauter *Boden* aus der Atmosphäre keinen *Stickstoff* aufnimmt. — Auf die Kritik dieser Versuche von Berthelot [3]) erwiderte Schloesing [4]), daſs Er stets

---

[1]) Compt. rend. 109, 145. — [2]) Daselbst, S. 210. — [3]) Daselbst, S. 277; siehe diesen JB., S. 2706. — [4]) Compt. rend. 109, 345.

nur die Fixirung des Stickstoffs durch unbebauten Boden ins Auge gefafst habe und nicht jene unter Mithülfe verschiedener Pflanzen (Leguminosen).

Berthelot [1]) hat Seine Versuche [2]) über die *Fixirung des Stickstoffs* im *unbebauten Boden* oder unter Mitwirkung von *Leguminosen* fortgesetzt. Dieselben ergaben, dafs auch der unbebaute Boden deutlich wahrnehmbare Mengen Stickstoff aus der Atmosphäre fixirt und dafs andererseits bei Anbau von Leguminosen die Wurzeln es sind, welche im Vereine mit der Erde die Fixirung desselben besorgen. Diese Fixirung des Stickstoffs durch die Wurzeln scheint unter Mithülfe von Mikroben vor sich zu gehen, welche in den Wurzeln eine Stütze und einen guten Entwickelungsboden finden. Unter den Leguminosen ergab die *Luzerne* den reichsten Gewinn an Stickstoff. — Derselbe [3]) hat auch im Anschlusse an frühere Arbeiten [4]) neue Versuche der *Fixirung des Stickstoffs* durch die Ackererden unter dem Einflusse der *Elektricität* ausgeführt, welche ergaben, dafs die letztere die Fixirung des Stickstoffs durch die unbebaute Erde, sowie auch im Laufe der Vegetation begünstigt. — Er [5]) machte ferner auf die durch Seine Versuche erlangten wichtigen Resultate besonders aufmerksam und kritisirte [6]) die von Schloesing [7]) durchgeführten Arbeiten über denselben Gegenstand.

Berthelot [8]) hat Seine zahlreichen Experimente über die *Fixirung des Stickstoffs durch bebauten und unbebauten Boden* [9]), sowie die bei diesen Untersuchungen angewendeten analytischen Methoden ausführlich publicirt.

Derselbe [10]) gab auch eine Zusammenstellung der bis jetzt über die *Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs* durch den *Boden* erschienenen Arbeiten.

---

[1]) Compt. rend. **108**, 700; Ann. chim. phys. [6] **16**, 433; Bull. soc. chim. [3] **2**, 66, 648. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 2122; f. 1887, 2606 f. — [3]) Compt. rend. **109**, 281. — [4]) JB. f. 1885, 2122; f. 1887, 2606 f. — [5]) Compt. rend. **109**, 417. — [6]) Daselbst, S. 277. — [7]) Daselbst, S. 210; siehe diesen JB., S. 2705. — [8]) Ann. chim. phys. [6] **16**, 435, 453, 491 bis 638. — [9]) Siehe diesen JB., S. 2704 und oben. — [10]) Bull. soc. chim. [3] **2**, 652.

Th. Schloesing[1]) begann eine Untersuchung des *Stickstoffverlustes bei der Zersetzung organischer Körper*. Hierfür sollte der Stickstoffgehalt der Luft, in welcher die Zersetzung der organischen Körper vor sich ging, untersucht werden und beschrieb Er vorläufig die hierzu verwendeten *Apparate*.

A. Gautier[2]) theilte in Ergänzung der Versuche von Berthelot[3]) über die *Fixirung des Stickstoffs im Boden* unter dem Einflusse der *Elektricität* mit, dafs Er diesbezügliche Versuche mit Bohnen, Luzerne und Wicken schon im Jahre 1882 mit günstigem Erfolg durchgeführt habe, wodurch die von Nollet im 18. Jahrhundert ausgesprochene Ansicht, dafs die Elektricität die Vegetation anregen könne, ihre Bestätigung gefunden.

B. Tacke[4]) hat eingehende Versuche über den *Stickstoffverlust bei der Nitrification* und den *Stickstoffgewinn im vegetationsfreien Erdboden* ausgeführt, welche zunächst ergaben, dafs der Stickstoffgehalt der Erde am Ende der Versuche in fast ebenso vielen Fällen vermehrt, wie vermindert war. Die Versuche haben indefs den sicheren Nachweis erbracht, dafs auch bei vollständig unbehindertem Luftzutritt durch den Nitrificationsprocefs Stickstoff als solcher oder in einer Verbindung frei wird, die nicht von den angewandten Reagentien in den Vorlagen des Apparates festgehalten wird. Andererseits liefern die Versuche eine Bestätigung der Ansicht einer Stickstoffanreicherung im vegetationslosen Boden.

Th. Schloesing[5]) hat Studien über die *Nitrification des Ammoniaks* im Boden ausgeführt, zunächst zu dem Zwecke, um zu entscheiden, ob bei diesem Vorgange ein Theil des Stickstoffs als Gas entweiche. Die Versuche ergaben, dafs der freie Stickstoff um Weniges (0,65 bis 0,8 mg) am Schlusse zugenommen hatte, welche Zunahme jedoch auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann. Dagegen erschien die Menge des entstandenen Salpeterstickstoffs immer etwas geringer, als die des vor der Nitrification vorhandenen Ammoniakstickstoffs, was um so auf-

---

1) Compt. rend. 108, 205. — 2) Daselbst 109, 287. — 3) Vgl. die voranstehenden Auszüge. — 4) Landw. Jahrb. 18, 439; Chem. Centr. 1889a, 846. — 5) Compt. rend. 109, 423.

fallender ist, als ja auch der organische Stickstoff an der Nitrification theilnehmen soll. Es mufs demnach ein Theil des Ammoniaks oder der Salpetersäure in organische Stickstoffverbindungen übergegangen sein. Es wurden ferner 0,8 bis 0,9 Thle. des verwendeten Sauerstoffs zur Oxydation des Ammoniaks und nur 0,2 bis 0,1 Thle. zur langsamen Verbrennung der organischen Substanzen verbraucht. Die Geschwindigkeit der Nitrification der Ammoniumsalze ist je nach der Natur des Salzes verschieden und beim Sulfat am gröfsten. — Derselbe [1]) fand später, dafs unter Anwendung eines übertrieben hohen Zusatzes von Ammoniumcarbonat die Nitrification unter bedeutenderem Verlust an gasförmigem Stickstoff vor sich gehe, dafs vorhandene Nitrite einen gröfseren Stickstoffverlust in der angeführten Form herbeiführen und dafs die Gegenwart von Nitriten die Nitrification bedeutend verlangsamen. Die Nitrite bilden sich demnach bei langsamer Nitrification und sind auch ein Hindernifs des normalen Verlaufes dieses Vorganges.

B. Tacke [2]) hat Versuche über den *Stickstoffverlust* bei der *Nitrification* in *unbebauten Böden* angestellt und in einzelnen Fällen einen Gewinn, in anderen einen Verlust an Stickstoff beobachtet; salpetrige Säure war in Folge der guten Durchlüftung des Bodens nie nachzuweisen. Mit Rücksicht auf die Arbeiten von Déhérain [3]) und Berthelot [4]) zog Er den Schlufs, dafs die Nitrification selbst bei überschüssigem Sauerstoff von einem Stickstoffverlust begleitet ist und dafs andererseits, wie Berthelot annimmt, Böden, welche Mikroorganismen enthalten, Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen können.

E. Wollny [5]) beschrieb in einem längeren Aufsatze den *Nitrificationsprocefs* in Rücksicht auf die Bodencultur.

J. Samek [6]) hat vergleichende *Düngungsversuche* mit *Ammoniumsalzen* und *Nitraten* für *Hafer* und *Rüben* ausgeführt, welche bestätigen, dafs die Nitratdüngung der Ammoniakdüngung vorzuziehen sei.

---

[1]) Compt. rend. 109, 883. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 907 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1885, 2122. — [4]) Daselbst; f. 1887, 2606 f. — [5]) Chem. Centr. 1889 b, 347 (Ausz.). — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 556 (Ausz.).

Baessler[1]) hat Versuche über den Wirkungswerth des *Stickstoffs* im *Chilisalpeter und Ammonsulfat* bei *Kartoffeln* und für *Sandboden* ausgeführt, welche für das Ammonsulfat eine unsichere, jener des Salpeters nicht gleichwerthige Wirkung ergaben. Mit Hafer durchgeführte Versuche ergaben jedoch eine gleichwerthige Wirkung beider Düngemittel.

Ch. Rolland[2]) hat vergleichende *Düngungsversuche mit Natronsalpeter und schwefelsaurem Ammoniak* für *Weizenarten* angestellt, welche ergaben, daſs der Düngungswerth des Natronsalpeters demjenigen des Ammoniumsulfates weit überlegen ist.

M. Maercker[3]) hat Versuche über den Einfluſs der *Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak* und mit *Chilisalpeter* angestellt; Er ist zu dem Schlusse gelangt, daſs eine schwächere Stickstoffdüngung mit Chilisalpeter und schwefelsaurem Ammoniak sowohl bei Sommergetreide, wie auch bei Rüben und Kartoffeln gleiche Ertragserhöhungen ergiebt, daſs dagegen eine stärkere Stickstoffdüngung in Form von Chilisalpeter bei Rüben und Kartoffeln einer gleichen Stickstoffdüngung in Form von schwefelsaurem Ammoniak überlegen ist.

J. E. Enklaar[4]) hat Untersuchungen über den Ursprung der *salpetrigen Säure im Gebrauchswasser* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Der Oxydationsvorgang des Ammoniaks zu salpetriger Säure geht nicht vor sich, wenn das Wasser vor dem Versuche gekocht wurde; dieser Vorgang ist sehr gering in destillirtem Wasser. 2. Die salpetrige Säure bildet sich durch Oxydation des Ammoniaks unter dem Einflusse von Mikroben, welche letztere sich in destillirtem Wasser scheinbar nicht, dagegen rasch in calciumcarbonathaltigem und organische Substanzen enthaltendem Wasser entwickeln. Diese Mikroben scheinen identisch zu sein mit den nitrificirenden Organismen des Bodens und dürften auch dem letzteren entstammen. 3. Diese Mikroben werden getödtet, oder ihre Thätigkeit wird

---

1) Biederm. Centr. 18, 14; Chem. Soc. Ind. J. 8, 205 (Ausz.). — 2) Biederm. Centr. 18, 508. — 3) Daselbst, S. 724. — 4) Rec. trav. chim. Pays-Bas 8, 327.

paralysirt durch die Gegenwart freier Säure. 4. Auch die Insolation übt einen verlangsamenden, resp. aufhebenden Einfluſs auf die Thätigkeit dieser Organismen aus. 5. Die salpetrige Säure erscheint erst einige Tage nach der Periode, in welcher die oxydirende Thätigkeit der Mikroben begann.

R. Warington [1]) veröffentlichte die Resultate der Untersuchungen des *Regenwassers* von *Rothamsted* auf dessen Gehalt an *Salpetersäure*. Im Mittel eines Zeitraumes von 20 Monaten betrug der Gehalt von 1 000 000 g Regenwasser an Nitrat- oder Nitritstickstoff 2,42 g. Im Jahre 1888 (Mai) bis 1889 (April) waren im Mittel in 1 000 000 g Regenwasser 0,139 g Salpetersäurestickstoff und 0,426 g Ammoniumstickstoff enthalten.

A. Muntz und V. Marcano [2]) haben gefunden, daſs die mit dem *Regenwasser* in tropischen Gegenden (Caracas in Venezuela) zugeführte Menge *Salpetersäure* im Mittel 2,23 mg im Liter betrug, während Raimbault in der Station Saint-Denis auf der Insel Réunion im Mittel 2,67 mg Salpetersäure im Liter Regenwasser gefunden hatte.

Dieselben [3]) haben in Fortsetzung Ihrer Studien über die *Bildung der Salpetererden* [4]) nunmehr constatirt, daſs sich in vielen Höhlen der Cordillere (Venezuela) auch Salpetererde in mächtigen Lagern vorfindet, in welcher zahlreiche Knochen eingebettet sind, aus welchem Funde man schlieſsen muſs, daſs auch andere Thiere, als die Vögel, den Stickstoff zur Nitrification geliefert haben.

Berthelot [5]) hat über die *Bildung von Ammoniak* und *flüchtigen Stickstoffverbindungen* auf Kosten der Ackererde und der Pflanzen Versuche ausgeführt und gefunden, daſs sich den Ptomaïnen ähnliche Stoffe bei Pflanzen, welche in einer begrenzten Atmosphäre wachsen, entwickeln, wodurch die letzteren öfters zu Grunde gehen, trotzdem ihnen genügende Mengen von Sauerstoff und Kohlensäure geboten werden. Das von den Versuchsobjecten verdunstete Wasser enthielt Ammoniak und organische Stickstoff-

---

[1]) Chem. Soc. J. 55, 537. — [2]) Compt. rend. 108, 1062. — [3]) Daselbst, S. 900. — [4]) JB. f. 1885, 2123. — [5]) Compt. rend. 109, 419; Bull. soc. chim. [3] 2, 653.

verbindungen (0,0012 resp. 0,0033 g ammoniakalischen und 0,0009 g resp. 0,0010 g organischen Stickstoff pro 2 resp. 3 kg unbebauter Erde). Auch bei bebautem Boden war eine Exhalation von Ammoniak und organischen Stickstoffverbindungen nachweisbar (0,0015 bis 0,0076 g ammoniakalischer und 0,0011 bis 0,0051 g organischer Stickstoff pro 3 kg Erde).

E. Bréal[1]) hat neue Versuche über die *Fixirung des Stickstoffs* durch *Leguminosen* angestellt, welche diejenigen von Berthelot[2]), sowie von Hellriegel und Wilfarth[3]) bestätigten, dafs die Leguminosen auf stickstoffarmen Böden gut gedeihen und durch ihre Wurzeln den Stickstoff im Boden binden.

P. de Mondesir[4]) berichtete über das Wachsthum der *Futterleguminosen in sauren Böden*. Er trat hierbei, gestützt auf Seine Versuche, der herrschenden Ansicht entgegen, dafs die Leguminosen zu ihrem Wachsthume viel kohlensauren Kalk bedürfen; obwohl der günstige Einflufs des Calciumcarbonates nicht zu leugnen ist, begnügen sich die Leguminosen, wenn ihnen genügende Mengen von Phosphaten und Kali im Boden geboten werden, auch mit dem Kalk, der an die Humussubstanzen gebunden ist.

H. Hellriegel und H. Wilfarth[5]) haben eingehende Untersuchungen über die *Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen* ausgeführt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Die Leguminosen verhalten sich bezüglich der Aufnahme ihrer Stickstoffnahrung von den Gramineen principiell verschieden, und zwar sind die letzteren mit ihrem Stickstoffbedarfe einzig und allein auf die im Boden vorhandenen Stickstoffverbindungen angewiesen, sodafs ihre Entwickelung immer zu dem disponiblen Stickstoffvorrathe des Bodens in directem Verhältnisse steht. Den Leguminosen steht dagegen aufser dem Bodenstickstoff noch der freie elementare Stickstoff der Atmosphäre zur Verfügung. Die Leguminosen haben indefs nicht an sich die Fähigkeit, den freien Stickstoff der Luft zu assimiliren, sondern es ist hierzu

---

[1]) Compt. rend. 109, 670. — [2]) Dieser JB., S. 2704, 2706. — [3]) Siehe die folgenden Auszüge. — [4]) Compt. rend. 108, 62. — [5]) Chem. Centr. 1889 a, 108 (Ausz.).

die Betheiligung von lebensthätigen, bestimmten Mikroorganismen im Boden unbedingt erforderlich. Die Wurzelknöllchen der Leguminosen sind nicht lediglich als Reservespeicher für Eiweifsstoffe zu betrachten, sondern stehen mit der Assimilation des freien Stickstoffs in einem ursächlichen Zusammenhange. — Auch weitere Versuche Derselben [1]), speciell mit der Lupine und neun anderen Pflanzenarten, bestätigten vollinhaltlich die vorstehend angeführten Resultate.

A. Salfeld [2]) theilte mit günstigem Erfolg begleitete Versuche über den *Anbau von Leguminosen auf rohem Hochmoorboden* als Beitrag zur Verwerthung der Hellriegel'schen Versuche mit Leguminosen [3]) im landwirthschaftlichen Betriebe mit.

C. G. Eggertz [4]) führte Studien und Untersuchungen über die *Humuskörper der Acker- und Moorerde* aus. Er bezeichnete die Verbindungen, welche sich aus den natürlichen Verwesungsproducten, oder schon vorher mit schwacher Salzsäure extrahirten Böden durch Ausziehen mit Ammoniak oder Kalilauge und Fällen mit Säuren darstellen lassen, als *Mullkörper*, die ähnlichen Verbindungen aus Kohlenhydraten durch Behandlung mit Mineralsäuren gewonnenen dagegen als *Humusköper*. Die feuerfesten Bestandtheile in den Humus- und Mulllösungen, ferner insbesondere deren Schwefel, Phosphor und Eisen scheinen intimere Bestandtheile des organischen Atomcomplexes zu sein. Die Hauptquelle zur Bildung der natürlichen Nährstoffe der Culturpflanzen liegt mehr in der Oxydation der Mullkörper, als in den mineralischen Phosphaten und Silicaten. Endlich ist auch der in der Mullsubstanz vorkommende Stickstoff nicht ausschliefslich in Form von mullsaurem Ammoniak, sondern in innigerer Bindung vorhanden.

C. G. Eggertz und L. F. Nilson [5]) haben 37 Proben von *Moor* und *Moorerde* untersucht. Die mineralischen Bestandtheile wurden sowohl in dem Glührückstand, als auch in Erdproben

---

[1]) Chem. Centr. 1889, 848 (Ausz.). — [2]) Biederm. Centr. **18**, 239. — [3]) Siehe voranstehenden Auszug. — [4]) Chem. Centr. 1889, 343 (Ausz.); Biederm. Centr. **18**, 75. — [5]) Ber. (Ausz.) 1889, 608; Biederm. Centr. **18**, 664.

selbst, durch Extraction mit zweiprocentiger Salzsäure bestimmt; hierbei ergab sich, dafs die in Lösung gegangenen Mengen Schwefelsäure und Phosphorsäure oft ganz unbedeutend waren, im Vergleich mit den in der Asche gefundenen Antheilen. Schwefel und Phosphor befinden sich im humosen Boden gröfstentheils in intimer Verbindung mit der halb verwesten organischen Substanz und können in dieser Form von den Pflanzen nicht aufgenommen werden. Hierdurch erklären sich die guten Resultate der Brenncultur und die Vortheilhaftigkeit der Phosphatdüngung auf einem verhältnifsmäfsig phosphorreichen Moorboden.

M. Fleischer[1]) hat folgende *Zusammensetzung* einiger typischer *Moorböden* veröffentlicht:

Bodenarten	1 cbm des natürl. Bodens enthält kg							
	Wasser	Fette Stoffe	Organische Stoffe	Stickstoff	Kali	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure
Humoser Haidesand (Loxstedt bei Bremerhafen)	203	1280	66,8	2,0	0,6	0,4	0,5	0,3
Cujavischer Boden (dunkel; Lachmirowitz, Kreis Inowrazlaw) . .	268	1580	37,8	2,5	3,8	15,0	7,0	1,4
Weser-Marschboden (Bremerhafen)	434	806	68,8	2,1	5,6	46,1	13,1	1,6
Niederungsmoor aus dem Drömling (uncultivirt, Rittergut Cunrau)	740	250	206,4	8,1	0,1	14,9	0,5	0,6
Hochmoorboden durch Brenncultur ausgenutzt (uncultivirt; Hellweger Moor, Kreis Achim) .	702	140	128,1	1,5	0,1	0,4	0,3	0,1
Hochmoorboden in alter Cultur (ohne Sand; Hellweger Moor, Kreis Achim)	677	160	134,4	2,2	0,1	0,9	0,6	0,3
Ausgetorfter Hochmoorboden (uncultivirt; Lilienthaler Hochmoor, Kreis Osterholz)	700	88	87,7	0,9	0,1	0,2	0,3	0,1
Ausgetorfter Hochmoorboden (mit Sand cultivirt; alte Cultur; Lilienthaler Hochmoor, Kreis Osterholz)	460	395	136,2	2,7	0,2	1,1	0,4	0,4

[1]) Biederm. Centr. 18, 668.

A. Pizzi [1]) führte eine chemisch-physikalische Untersuchung des *Bodens* zweier *Trüffelfelder* in der Gegend von Reggio Emilia aus.

E. Casoria [2]) hat Untersuchungen über die *chemischen Veränderungen*, welche in *der Lava des Vesuvs* unter dem Einfluſs der Atmosphärilien und der Vegetation vor sich gehen, ausgeführt und ist zu dem Schlusse gelangt, daſs die in der Lava vorkommenden Veränderungen nicht nur auf Aenderungen im Molekularzustande der sie zusammensetzenden Elemente, sondern auf tiefgehenden Zersetzungen beruhen, in deren Folge gewisse Elemente entfernt, andere (welche für die Vegetation nicht so wichtig sind) jedoch angehäuft werden.

H. Hellriegel [3]) machte zu der Arbeit von B. Frank über den Einfluſs, welchen das *Sterilisiren des Erdbodens* auf die *Pflanzenentwickelung* ausübt [4]), einige kritische Bemerkungen.

F. Strohmer [5]) hat *Vegetationsversuche* mit *Zuckerrüben* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Durch Zufuhr von steigenden Mengen an Kali vermehrt sich der *Zucker*gehalt der Rübe, und zwar parallellaufend mit der Steigerung. Eine erhöhte Düngung mit Salpetersäure vermehrt die Blättermasse der Rübe und beeinfluſst das Wachsthum der Blätter in einer für die Zuckerbildung ungünstigen Weise, so daſs die Production des Zuckers in der Rübe herabgedrückt wird. Mit steigender Zufuhr von Salpetersäure steigt nicht nur der Gehalt an letzterer, sondern auch die Proteïnmenge in der Rübenwurzel. Die Steigerung der Zuckerbildung bei erhöhter Zufuhr von Kalium wird durch die physiologische Wirkung gleichzeitig zugeführter entsprechender Mengen von Salpetersäure wiederum aufgehoben. Die Phosphorsäure beeinfluſst das Blätterwachsthum der Rübe in einer für die Zuckerbildung günstigen Weise und beschleunigt die Reife derselben. Die Phosphorsäure unterstützt daher die für die Zuckerbildung günstige Wirkung des Kaliums.

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 5. — [2]) Daselbst 16, 754 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889, 848 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1888, 2736 f. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 159 (Ausz.).

A. Müller [1]) berichtete über *Ammendienste* der *Mutterkartoffeln.*

P. T. Austen [2]) hielt einen Vortrag über die Beziehungen zwischen *Dünger* und *Ernten.*

R. W. Bauer [3]) lieferte Beiträge zur Frage der *Düngung auf Grund der Bodenanalyse.* Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

J. Hanamann [4]) hat exacte *Düngungsversuche für Gerste* ausgeführt und sprach sich hierbei zu Gunsten der Topfcultur aus.

M. Märcker [5]) besprach in einem Aufsatze die landwirthschaftliche *Ausnutzung der Kalisalze.*

A. Stood [6]) erörterte die schädigende Wirkung von *kochsalzhaltigem Wasser auf Boden und Pflanzen* und untersuchte zwei Fälle, in denen solches Wasser, aus Gruben stammend, den bebauten Boden zeitweilig überschwemmte. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dafs bei Beschädigung durch kochsalzhaltiges Wasser sich sowohl im Boden wie in den Pflanzen, resp. Bäumen, ein erhöhter Gehalt an Chlor und Natron nachweisen läfst. Mit dem höheren Gehalt an letzterem tritt das Kali in den Pflanzen entsprechend zurück. Die Beschädigung tritt vorwiegend in trockenen Zeiten (im Sommer) hervor, wo durch Eintrocknen die Kochsalzlösung im Boden eine Concentration erreicht, welche den Pflanzen nicht mehr zusagt. Bei hinreichender Feuchtigkeit vertragen die Pflanzen anscheinend eine ziemlich starke Kochsalzlösung, ohne dafs sie äufserliche Krankheitserscheinungen zeigen.

F. Parmentier [7]) besprach die Ursachen des Vorkommens von *Natriumsulfat in der Atmosphäre* und kam zu der Ansicht, dafs dieses Salz, aus feuchten und porösen Körpern auskrystallisirend, durch den leisesten Luftzug fortgetragen wird und so in die Atmosphäre gelangt. — P. Marguerite-Delacharlonny [8]) bemerkte hierzu, dafs Seine [9]) Erklärung dieses Vorkommens von

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 36, 265. — [2]) Scientif. American Supplement, May 25, 1889. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1705. — [4]) Biederm. Centr. 18, 223. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 475 (Ausz.). — [6]) Landw. Vers.-Stat. 36, 113. — [7]) Compt. rend. 108, 1113. — [8]) Daselbst, S. 1307. — [9]) JB. f. 1886, 150.

Natriumsulfat, wonach dasselbe beim Verdunsten seiner Lösungen in die Atmosphäre übergeht, gröfsere Wahrscheinlichkeit besitze.

A. Mayer[1]) untersuchte verschiedene *Seestrandproducte* auf ihren *Dungwerth*. Die Analysen ergaben folgende procentische Resultate:

	H_2O	Organ. Substanz	N	K_2O	P_2O_5	$CaCO_3$	NaCl	Sand	Asche
Algen	11,8	70,2	0,89	0,72	0,14	1,11	7,0	4,4	18,0
Muschelschalen . . .	0,5	7,5	0,08	0,11	0,10	90,8	0,05	0,9	92,0
Seesterne	1,8	35,5	1,92	0,16	0,45	17,8	0,4	16,8	62,7
Eischalen von Buccinium undatum . .	3,0	52,1	3,40	0,18	0,16	4,9	5,2	27,0	44,9
Polypenstiele Artularia	4,8	38,0	3,23	0,35	0,67	19,4	4,7	17,6	57,2
Eischalen von Seerochen	7,7	78,2	10,56	0,48	0,40	0,9	2,2	4,5	14,1

P. de Mondesir[2]) empfahl bei *Bodenanalysen*, stets neben dem wirklich als kohlensauren Kalk vorhandenen Kalk auch jenen anzugeben, der an Humussubstanzen gebunden ist.

A. Nautier[3]) hat gefunden, dafs man selbst die ärmsten *phosphathaltigen Kreiden* von Beauval oder von Hardivillers dadurch an Phosphat anreichern kann, dafs man dieselben systematisch mit kohlensäurehaltigem Wasser wäscht.

Nach A. Petermann[4]) ist die *braune Kreide von Ciply* arm an Phosphorsäure und reich an Calciumcarbonat. Citronensaures Ammoniak nimmt aus derselben nur Spuren von Phosphorsäure auf. Wird diese Kreide jedoch calcinirt, so gewinnt man in ökonomischer Weise ein *Calciumphosphat*, $4CaO . P_2O_5$ [5]), ähnlich jenem der Thomasschlacke, aus welchem Ammoniumcitrat 2,5 bis 3,0 Proc. Phosphorsäure aufnimmt.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 158 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 511. — [2]) Compt. rend. 108, 185. — [3]) Daselbst, S. 1174. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 1036 (Ausz.). — [5]) Vgl. JB. f. 1886, 2024, 2038.

W. Cohn [1]) besprach die Verwendung des *Superphosphatgypses als Dünge- und Einstreumittel.*

Solway u. Co.[2]) haben zur *Aufschliefsung kalkreicher Phosphate* (*Ciplyt*) diese Phosphate mit einer ihrem Gehalt an Calciumcarbonat entsprechenden Menge Calciumdisulfitlösung behandelt, so dafs unter Lösung des Carbonates sich Calciummonosulfit bildet. In diese Flüssigkeit leiteten Sie dann so lange schweflige Säure, bis die ursprüngliche Dichte wieder erreicht war und somit die Hälfte des Monosulfits als Disulfit wieder in Lösung gegangen war. Der Rückstand konnte hiernach durch Schlämmen in das leichtere Calciumsulfit und das schwerere Calciumphosphat getrennt werden. Letzteres wurde schliefslich in wässeriger schwefliger Säure gelöst und auf bekannte Weise auf in Citrat lösliches Phosphat verarbeitet. — Nach einem Zusatzpatente Derselben [3]) kann man auch das zuvor durch Waschen mechanisch angereicherte Rohphosphat mit schwefliger Säure in Gegenwart von nur so wenig Wasser behandeln, dafs sich lediglich unlösliches Calciumsulfit aus vorhandenem Carbonat bilden kann. Auch hier trennt man dann das Sulfit von dem Phosphat durch Schlämmen. An Stelle der schwefligen Säure kann bei diesem Verfahren auch ein Gemenge dieser Säure mit Luft verwendet werden, in Folge dessen sich dann statt Sulfit das Sulfat bildet.

J. Raulin [4]) hat vergleichende Versuche der *Düngung* mit verschiedenen *Phosphaten* für *Getreide* ausgeführt, welche ergaben, dafs die Phosphate mit unlöslicher Phosphorsäure und die fossilen Phosphate ebenso nutzbar gemacht werden können, wie die Superphosphate, wenn man dieselben im ersten Jahre der Düngung in der fünf- bis sechsfachen Menge, als dies gewöhnlich geschieht, verwendet. — Derselbe [5]) berichtete auch über Seine zum gleichen Zwecke im Jahre 1889 ausgeführten Versuche, welche ergaben, dafs alle mit Phosphaten gedüngten Parcellen, gegenüber den ungedüngten, einen erhöhten Ertrag lieferten,

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1671. — [2]) Daselbst, S. 663 (D. R.-P. 46834). — [3]) Daselbst (D. R.-P. 46835). — [4]) Compt. rend. 108, 64; Biederm. Centr. 18, 446. — [5]) Compt. rend. 109, 375.

dafs jedoch dieser Mehrertrag sehr ungleich ist und in demselben Sinne schwankt, wie die Mengen der Phosphorsäure, oder für die natürlichen indifferenten Phosphate in demselben Sinne schwankt, wie die Löslichkeit resp. die leichte Angreifbarkeit der Phosphorsäure durch die Reagentien.

Wagner [1]) hat *exacte Düngungsversuche* mit verschiedenen *phosphorsäurehaltigen Düngern*, wie Thomasmehl, Knochenmehl, Coprolithenmehl, Peruguano u. s. w. ausgeführt und hierbei insbesondere die Wirkung der gröberen oder feineren Zertheilung berücksichtigt. Setzt man die Wirkung der löslichen Phosphorsäure gleich 100, so erhält man für die dreijährige Wirkung der Phosphorsäure im Thomasmehl (Feinmehl) 78, im Knochenmehl 30, im Thomasmehl (Grobmehl) 57, im Coprolithenmehl 17 und im rohen Peruguano 38.

H. v. Liebig [2]) kritisirte die von P. Wagner [3]) aus Seinen Topfversuchen gefundenen *Werthzahlen für Phosphate* (für in Wasser lösliche Phosphorsäure 100 gesetzt sind dieselben bei Peruguano 30, bei Knochenmehl 10, bei Coprolithen 9 und bei Thomasschlacke 61 bis 13). — P. Wagner hob darauf hin hervor, dafs die mitgetheilten Vergleichszahlen sich nur auf die Wirkung innerhalb der ersten 3 bis 4 Monate nach geschehener Düngung bezogen.

P. Bredt [4]) hat vergleichende Versuche über den *Düngerwerth* von *Thomasschlacke* auf verschiedenen Böden ausgeführt, welche ergeben haben, dafs dieses Düngemittel in gewissen Fällen mit Vortheil angewendet werden kann.

Rath [5]) führte *Düngungsversuche* mit *Superphosphat* und *Chilisalpeter* aus, welche die Nützlichkeit des letzteren ergaben.

E. Meissl [6]) hat im Grofsen vergleichende *Düngungs*versuche mit *basischer Schlacke* und *Superphosphat* für verschiedene Aussaaten ausgeführt, welche ergaben, dafs 5 Thle. Phosphorsäure der Schlacke gleichgesetzt werden können 2 Thln. Phosphorsäure

---

1) Chem. Centr. 1889b, 348 (Ausz.). — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 497 (Ausz.). — 3) Siehe voranstehenden Auszug. — 4) Chem. Soc. Ind. J. 8, 125 (Ausz.). — 5) Daselbst, S. 556 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 225. — 6) Chem. Soc. Ind. J. 8, 557 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 228.

im Superphosphat. Die Schlacke eignet sich besser für die Herbstdüngung, als für die Frühjahrsdüngung.

P. Wagner [1]) schrieb einen Aufsatz zur Frage der *Guano-* und *Thomasmehldüngung*.

T. Poggi und P. Maissen [2]) lieferten einen Beitrag zum Studium über den *Düngewerth* der verschiedenen *Phosphatdünger*. Die Versuche wurden mit Mais in Sand-Kalk-Thonböden ausgeführt. Unter sonst gleichen Umständen gab mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Ammoniumsulfat und Chlorkalium, oder nur von Ammoniumsulfat, oder nur von Chlorkalium, Knochenmehl nur wenig bessere Resultate, als mineralisches Phosphat.

J. König [3]) besprach die *Düngung mit Thomasphosphatmehl und mit Chilisalpeter* unter besonderer Berücksichtigung der in Deutschland herrschenden Verhältnisse.

E. Jensch [4]) hat einen Aufsatz, betitelt „Beiträge zur *Löslichkeit phosphorsäureärmerer Thomasschlacken*“, veröffentlicht, in welchem Er die Resultate der Untersuchung von 14 Sorten Thomasschlacken verschiedener Herkunft, sowie zweier natürlicher *Phosphorite* hauptsächlich in Bezug auf ihre Löslichkeit in verschiedenen organischen Säuren mittheilte. Aus denselben geht hervor, dafs die Unterschiede in dem Verhalten der Phosphorsäure in reichen und armen Schlackenmehlen nur ganz unwesentlich sind, so geringfügige, dafs die zu den Versuchen verwendeten Lösungsmittel zur Classificirung der verschiedenen Phosphatmehle nicht dienen können. Die gefundenen Werthe lassen es nicht zu, selbst die ärmeren Schlacken als für die Landwirthschaft untauglich zu erklären. Für die Beurtheilung einer Schlacke über ihre Tauglichkeit zu landwirthschaftlichen Zwecken kommt jedoch auch die leichte Aufschliefsbarkeit des Calciumsilicates, sowie die Magnesia in Betracht. Ebenso das Verhältnifs zwischen Phosphorsäure und dem Kalkgehalte der Thomasschlackensilicate spricht nicht zu Ungunsten der ärmeren Phosphate.

---

[1]) Chem. Centr. 1889, 358 (Ausz.). — [2]) Daselbst (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 106 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 299.

A. Petermann [1]) hat unter *Düngung mit Thomasschlacke* bei *Sommergetreide* sehr günstige Resultate erhalten. Der starke Gehalt der Schlacke an Eisenoxyden war ohne schädlichen Einflufs. Er berichtete ferner auch über günstig ausgefallene Versuche mit *Fischguano* [2]).

P. Marguerite-Delacharlonny [3]) hat eingehende Versuche über den Einflufs des *Eisensulfates als Dünger* [4]) auf verschiedene Böden, Nutzpflanzen und Moose ausgeführt, welche ergaben, dafs das Eisensulfat die Ernten beim Heu, bei der Luzerne und bei Kartoffeln verbessert, wenn der Eisenoxydgehalt des Bodens nicht mehr als 3,5 bis 4 Proc. beträgt, dafs dagegen bei höherem Eisenoxydgehalt des Bodens die Ernte eher verringert wird. Auf das Moos wirkt die Eisensulfatdüngung zerstörend ein. — L. Destremx [5]) bestätigte die Resultate der Versuche von Marguerite-Delacharlonny.

Derselbe [6]) untersuchte die Wirkung der *Düngung* mit *Eisenvitriol* auf die *Cultur der Zuckerrübe*. Der Boden, auf dem die Versuche angestellt wurden, enthielt etwa 4 Proc. Eisenoxyd und 1 Proc. Schwefel. Die Asche der auf mit Eisenvitriol gedüngtem Boden gewachsenen Rüben enthielt einen gröfseren Gehalt an Phosphorsäure und Eisen, eine Thatsache, die schon Griffits [7]) beobachtet hatte. Aufserdem wird bei dieser Düngung ein Mehrertrag von 5 bis 30 Proc. erzielt.

Derselbe [8]) besprach ferner die allgemein nützliche Wirkung des *Eisensulfates als Düngemittel* [9]) und als Schutzmittel gegen *Parasiten*. — Derselbe [10]) berichtete auch über die nützliche Wirkung des *Eisensulfates* gegen die *Kartoffelkrankheit*.

Zwischen J. G. Mc. Intosh und X. [11]) fand eine Controverse über die Bedeutung des *Eisensulfates als Dünger* statt.

---

1) Chem. Centr. 1889, 357 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 158. — 2) Biederm. Centr. 18, 165. — 3) Daselbst, S. 9. — 4) Vgl. JB. f. 1884, 1763; f. 1885, 2127; f. 1887, 2615. — 5) Biederm. Centr. 18, 14. — 6) Chem. Centr. 1889, 330 (Ausz.). — 7) JB. f. 1884, 1763; f. 1885, 2127; f. 1887, 2615. — 8) Chem. Soc. Ind. J. 8, 554 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 272. — 9) Vgl. JB. f. 1884, 1763; f. 1885, 2127; f. 1887, 2615. — 10) Chem. Soc. Ind. J. 8, 554 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 275. — 11) Chem. News 59, 167, 192, 229 (Corresp.).

C. Kornauth [1]) empfahl zur *Verwerthung roher Knochen*, diese (100 Thle.) in Haselnufsgröfse mit Aetzkalk (68 Thln.) und Kaliumsulfat (52 Thln.) zu mischen und das Gemisch gut zu begiefsen, wodurch allmählich eine Aufschliefsung der Knochen zu einer mürben, leicht zerreiblichen Masse erfolgt.

J. Stoklasa [2]) berichtete über die Zusammensetzung und die Natur der *Spodiumabfälle*. Er wies aus einer Analyse von Spodium nach, dafs in demselben das Calcium nicht völlig als Phosphat, Sulfat, Carbonat, Silicat und Fluorid gebunden erscheine, sondern dafs ein Ueberschufs von 1,75 Proc. Calciumoxyd darin vorhanden sei. In den frischen Knochen befindet sich neben dem Phosphat $Ca_3P_2O_8$ noch das Phosphat $CaHPO_4$; im Spodium kommt neben ersterem dagegen noch dasjenige der Formel $5Ca_3P_2O_8 . CaO$ vor. Er besprach ferner die üblichen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure und die Berechnungsweise der gewonnenen Resultate, sowie die Beschaffenheit der aus dem Spodiumabfall erhaltenen Superphosphate.

A. Grete [3]) hat die Vorgänge beim *Reifen der Gülle* untersucht und gefunden, dafs die Hauptgährung der verdünnten Gülle (Bildung von Kohlensäure und Ammoniak aus Harnstoff) nach etwa fünf Tagen beendet ist. Verluste an Stickstoff finden während der Gährung nicht statt, sondern erfolgen wesentlich erst beim Vertheilen der Masse auf der Wiese [4]). Ein Zusatz von Schwefelsäure oder besser von Phosphorsäure ist empfehlenswerth.

Th. Schloesing [5]) hat Untersuchungen über die *Fermentation des Düngers* ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben: Während der Gährung bei 52° hatte sich kein gasförmiger Stickstoff, herrührend von der Zersetzung stickstoffhaltiger Verbindungen, gebildet. Es waren ferner auch keine Stickstoffverbindungen aus Ammoniak und organischen Substanzen entstanden, im Gegentheil ging ein Theil der organischen Stickstoffverbindungen in Ammo-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 357 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889b, 107 (Ausz.). — [3]) Chem. Zeitg. (Rep.) 1889, 97 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1888, 2753 f. — [5]) Compt. rend. 109, 835.

niak über. Die organische Substanz wurde durch Fermentation ärmer an Kohlenstoff als an Sauerstoff, während der Gehalt an Wasserstoff nahezu gleich geblieben war. Das Wasser nahm theil an der Zersetzung der organischen Substanz, indem es dem Kohlenstoff Sauerstoff und Wasserstoff zuführte. — Zu dieser Arbeit machte Berthelot[1]) einige Bemerkungen.

J. Reiset[2]) besprach nochmals Seine in den fünfziger Jahren ausgeführten Untersuchungen über die *Fäulnifs* und *Fermentation des Düngers*[3]).

O. Kellner und Y. Mori[4]) haben Untersuchungen über die Zusammensetzung, Behandlung und Anwendung von *Fäcalien als Dünger* ausgeführt. Die in *Tokio* und Umgegend gesammelten frischen Fäcalien enthielten im Durchschnitte in 1000 Thln. 5,7 Thle. Stickstoff, 2,7 Thle. Kali und 1,3 Thle. Phosphorsäure. Ebenso wurden verschiedene Mischungen von Fäces mit Urin untersucht und der bei dem in Japan üblichen Vorgange der Lagerung (Fäulnifs und Gährung) der Fäcalien eintretende Stickstoffverlust (nach 11 Wochen 20,17 Proc.) bestimmt. Düngungsversuche für Cerealien, Kartoffeln, Rüben u. s. w. ergaben, dafs jene menschlichen Fäcalien keine vollständigen Dünger bilden, indem es darin aufser an Phosphorsäure auch an den genügenden Mengen Kali fehlt.

O. Kellner[5]) theilte die Resultate Seiner Untersuchungen verschiedener in Japan gebräuchlicher *Fischdünger* und die Analyse einer Probe *Seetang* (Laminaria Japanica) mit. In Japan werden zum Düngen hauptsächlichst getrocknete oder gekochte, ausgeprefste und getrocknete Heringe oder Sardinen verwendet. Bezüglich der in Tabellen niedergelegten Analysenresultate mufs auf das Original verwiesen werden.

A. Masserini[6]) besprach die *Düngung der Oelbäume mit Aas*.

E. Jensch[7]) empfahl den *Entsäuerungskalk* der oberschlesischen Blende-Röstanstalten, welcher nach Grosser 72 Proc.

---

[1]) Compt. rend. 109, 841. — [2]) Daselbst 108, 708, 779. — [3]) JB. f. 1856, 806. — [4]) Biederm. Centr. 18, 601. — [5]) Daselbst, S. 682. — [6]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 270. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 327 (Ausz.).

Calciumsulfit und 4,8 Proc. Calciumsulfat enthält, zum *Binden* des *Ammoniaks* aus *thierischem Dünger*.

F. Sestini[1]) besprach in einem Aufsatz die Anwendung und den Werth der *Geflügelexcremente* als *flüssigen Dünger*.

Nach J. König[2]) enthält das zu Düngungszwecken aus Rückständen der Fleischextractfabriken dargestellte *Fleischdüngemehl* neben Fleichresten auch Knochenmehl. Das Probenehmen dieses Mehles zur Untersuchung begegnet wegen der Zähigkeit der Fleischreste grofsen Schwierigkeiten. Um nun richtige Durchschnittsresultate zu erlangen, versetzt man 15 g des möglichst fein gepulverten Mehles in einem Schälchen mit 150 ccm des Schwefelsäuregemisches (3 Vol. concentrirte und 2 Vol. rauchende Schwefelsäure), erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade bis zur Lösung zu einem flüssigen Brei und bringt das Ganze in einem Mefskölbchen mit Schwefelsäure auf 200 ccm; man verwendet dann 20 ccm zur weiteren Zerstörung der organischen Substanz. Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden einmal 2 bis 3 g mit Soda und Salpeter aufgeschlossen, das anderemal 5 bis 10 g eingeäschert.

Böttcher[3]) besprach den seit einiger Zeit in den Handel gebrachten *concentrirten Rinderdünger* oder *ungarischen Rinderguano*. Derselbe enthält im Mittel 3,44 Proc. Stickstoff (wovon 0,42 Proc. in Form von Ammoniak vorhanden sind), 4,18 Proc. Phosphorsäure (wovon nur wenige zehntel Procente in Wasser löslich sind) und 1,45 Proc. Kali. Danach ist der für dieses Düngemittel verlangte Preis um das Doppelte zu hoch.

L. Sempolowski[4]) untersuchte *Seethiere* auf ihren Gehalt an agricultur-chemisch wichtigen Stoffen. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 36. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 107 (Ausz.). — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 297. — [4]) Landw. Vers.-Stat. 36, 61.

Thierart	Wasser Proc.	Trocken-substanz Proc.	Fett Proc.	Asche oder Salze Proc.	Phosphor-säure Proc.	Kali Proc.	Kalk Proc.	Stick-stoff Proc.
Scholle oder Goldbutt . .	79,12	20,88	1,39	3,58	1,24	0,63	0,62	2,73
Kliesche	78,32	21,68	1,75	3,45	1,25	0,47	1,25	2,79
Stern-Roche	80,67	19,33	1,79	2,61	0,91	0,34	0,61	2,68
Schellfisch	78,90	21,10	1,14	3,59	1,22	0,40	1,16	2,76
Kabeljau, Fleisch	80,61	19,39	0,37	1,57	0,61	0,60	0,11	3,00
„ Kopf u. Gräten .	78,25	21,75	0,67	7,42	2,91	0,43	3,65	2,29
Grauer Knurrhahn	74,59	25,41	5,31	4,47	1,78	0,70	0,97	2,70
Gemeiner Dornhai	59,08	40,92	10,45	2,75	0,98	0,52	0,07	5,33
Seestern	67,36	32,64	3,46	14,84	0,29	0,48	7,07	2,22
Gemeiner Taschenkrebs .	62,64	37,36	2,99	16,45	1,16	0,51	5,26	1,92
Auster, Fleisch	80,89	19,11	1,90	2,08	0,37	0,29	0,11	1,58
„ Schale	15,83	84,17	—	80,24	—	3,94	35,14	0,39

Barth[1]) untersuchte eine Anzahl *Elsafs-Lothringische Torfe* in Bezug auf ihren Werth für die Landwirthschaft.

J. H. Vogel[2]) schrieb eine Abhandlung über die zum Aufsaugen *menschlichen Harnes* benutzte *Torfstreu* und ihren Werth für die Landwirthschaft. Danach ist die einfach mit Harn durchtränkte Torfstreu ein Düngemittel von zweifelhaftem Werth, da dieselbe binnen Kurzem den gröfsten Theil des zugeführten Stickstoffes in Form von Ammoniak verliert. Eine Nitrification konnte in solcher Streu selbst nach Zugabe des diesen Vorgang befördernden Kalkes nicht wahrgenommen werden; im letzteren Falle trat sogar eine erhebliche Umwandlung von Ammoniakstickstoff in organischen Stickstoff ein. Anders gestalten sich die Resultate, sobald man der Torfstreu noch ammoniakbindende Einstreumittel, wie Superphosphat oder noch besser ein von der Phosphatfabrik Hoyermann in Nienburg aus Thomasphosphatmehl hergestelltes Präparat beimengt, wodurch das Ammoniak als Ammoniumsulfat festgehalten wird und nur geringe Stickstoffverluste eintreten.

[1]) Biederm. Centr. 18, 81. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 476 (Ausz.).

G. Papasogli [1]) untersuchte den *Torf von Orentano bei Altopascio* und besprach dessen Eignung als Streumittel in Ställen und als Heizmaterial.

C. Giannetti [2]) berichtete über Versuche mit *Torfstreu* und den daraus erhaltenen *Torfmist.*

F. Farsky [3]) untersuchte den *Torf* von *Plátz* (Südböhmen) und prüfte dessen Absorptionsfähigkeit, Bindungsvermögen für Feuchtigkeit und Ammoniak, sowie seine Verwendung zur Gewinnung von *Torfdünger.* Die Versuche ergaben, dafs sich die Torfstreu vortheilhaft für Stallungen, der Torfmull für Aborte eignet.

P. Kulisch [4]) beschrieb die Zusammensetzung und Gewinnung von *Torfdünger*, sowie dessen Verwendbarkeit zur Weinbergdüngung und theilte auch die Analysen eines *Schlachthausdüngers*, sowie von *Wollstaub* mit, der zu Düngerzwecken empfohlen wird.

E. Ramann und von Kalitsch [5]) haben eine ausgedehnte Untersuchung über die *Holzwolle als Streumaterial* und ihre Zersetzungsfähigkeit veröffentlicht, auf welche hier indefs nur verwiesen werden kann. Es sei lediglich erwähnt, dafs hiernach die Holzwolle als wichtigstes Streusurrogat der Zukunft gilt, alle Vorzüge des Strohes für die Thiere zeigt und dafs dieselbe nur dem Stroh als Dünger nachsteht, dagegen die Torfstreu an Zersetzungsfähigkeit übertrifft.

R. Hornberger [6]) untersuchte den *Mineralstoffgehalt* und den *Düngerwerth der Becherhülle (Cupula) der Buchen*, welche auf verschiedenem Boden gewachsen waren. Die Resultate waren folgende. 1000 g Trockensubstanz der Cupula vom Buntsandstein und Muschelkalk enthalten Gramme:

	Buntsandstein	Muschelkalk
Reinasche	25,320	18,250
Kali	8,111	7,095
Natron	0,572	0,334
Kalk	2,133	5,301
Magnesia	0,854	0,655

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 245. — [2]) Daselbst 16, 5. — [3]) Biederm. Centr. 18, 18. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 1429. — [5]) Landw. Jahrb. 18, 907. — [6]) Landw. Vers.-Stat. 36, 329.

	Buntsandstein	Muschelkalk
Eisenoxyd	1,980	0,811
Manganoxyduloxyd	0,815	0,221
Phosphorsäure	1,276	1,331
Schwefelsäure	0,413	0,833
Kieselsäure	8,699	1,864
Stickstoff	3,300	3,790

A. Müller [1]) untersuchte den *Seeschlamm* von Stensjöholm in Südschweden und prüfte dessen *Absorptionsfähigkeit für Kalk und Kali*. Der Schlamm (Gyttja) enthielt lufttrocken 7,88 Proc. Wasser, 20,72 Proc. verbrennliche Substanz, worin 0,737 Proc. Stickstoff enthalten waren, und 71,40 Proc. Aschenbestandtheile. 100 Thle. Asche enthielten 20,51 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 0,48 Proc. Phosphorsäure, 0,38 Proc. Kalk, 0,27 Proc. Magnesia, 0,25 Proc. Kali, Spuren von Natron und 78,11 Proc. in Salzsäure Unlösliches. Der Schlamm absorbirte 2,95 Proc. Kalk und 1,47 Proc. Kali.

A. Petermann [2]) theilte die Zusammensetzung von zehn Sorten *Heu*, von *Lupinenheu*, *Diffusionspulpe*, *Rutabaga* (*Brassica napus rapifera*), *Anthyllis-vulneraria-Heu* und von *Kleie* mit. Die nach einem Verfahren von Buttner und Meyer getrocknete Diffusionspulpe (I.) besafs im Vergleich zu frischer Pulpe (II. und III.) nachstehende Zusammensetzung:

	Wassser	Fett	Stickstoff-haltige Substanz	Stickstoff-freie Substanz	Cellulose	Asche
I.	12,85	0,64	7,34	56,61	16,73	5,83
II.	90,02	0,07	0,93	6,27	1,96	0,75
III.	89,65	0,09	0,89	6,78	1,94	0,65

Th. Pfeiffer [3]) schrieb einige kritische Bemerkungen zur Arbeit von W. Hoffmeister über die *Rohfaser* und einige *Formen der Cellulose* [4]).

F. Lehmann [5]) besprach die Bedeutung der *Cellulose als Nährstoff* auf Grund der Arbeiten von Henneberg und

---

1) Landw. Vers.-Stat. 36, 257. — 2) Chem. Centr. 1889b, 1037 (Ausz.). — 3) Biederm. Centr. 18, 328. — 4) JB. f. 1886, 2102; f. 1888, 2325 f. — 5) Chem. Centr. 1889b, 1037 (Ausz.).

Stohmann[1]), Tappeiner[2]), v. Knieriem, Weiske und v. Wolf. Unter Henneberg's Leitung wurden in der Versuchsstation Göttingen Versuche ausgeführt, welche bisher ergaben, dafs, soweit ein einzelner Stoffwechselversuch überhaupt beweiskräftig ist, an der eiweifsersparenden Wirkung der Rohfaser nicht zu zweifeln ist. — Derselbe und J. H. Vogel[3]) haben auch den *Einflufs* der *Cellulose* auf den *Eiweifsumsatz bei Wiederkäuern* studirt und sind hierbei ebenfalls zu dem Schlusse gekommen, dafs die verdaute Rohfaser des Haferstrohes eine eiweifsersparende Wirkung besitzt.

H. Weiske und E. Flechsig[4]) haben die Frage zu beantworten gesucht, ob den in pflanzlichen *Futtermitteln* enthaltenen *organischen Säuren* (Essigsäure und Milchsäure) eine den Kohlenhydraten ähnliche *eiweifsersparende Wirkung* zukommt. Durch Fütterungsversuche fanden Sie zunächst, dafs die Beigabe einer gröfseren Menge von Milchsäure oder Essigsäure in Form von Salz zu einem Futter mit engem Nährstoffverhältnifs (1 : 3,7 bis 1 : 3,8) verabreicht, keine den Kohlenhydraten ähnliche eiweifsersparende Wirkung, sondern eine Vermehrung des Stickstoffumsatzes verursacht, wogegen die Beigabe einer geringeren Menge Milchsäure (2,2 g auf 1000 g Lebendgewicht) eher eine Verminderung als eine Vermehrung des Eiweifsgehaltes erkennen läfst. Die Beigabe von 1,4 g Milchsäure in Form ihres Kalksalzes auf 1 kg Lebendgewicht zu einem Futter, in welchem auf 1 Thl. verdauliches Proteïn ungefähr 3,4 Thle. stickstofffreie Nährstoffe enthalten waren, bewirkte einen nicht unwesentlichen Eiweifsansatz am Körper durch Verminderung des Stickstoffumsatzes. Traubenzucker wirkt ähnlich wie Milchsäure, mit dem einzigen Unterschiede, dafs bei weiterer Traubenzuckerbeigabe auch eine weitere Steigerung des Eiweifsansatzes eintritt, die mit Milchsäure nicht stattfindet. Essigsäure verursacht stets eine Verminderung des Stickstoffumsatzes.

Schweissinger[5]) untersuchte den *Futterwerth* des unter

---

[1]) JB. f. 1885, 1827. — [2]) Daselbst. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 1038 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 1061 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 160 (Ausz.).

dem Namen „*Weifswurm*", auch Eintagsfliege oder Theifsblüthe, an den Ufern der Elbe vorkommenden Insectes, welches gefangen und als Dünge- oder Futtermittel verwendet wird. Die Analyse ergab: 11,27 Proc. Fett, 48,62 Proc. Proteïnkörper, 12,51 Proc. Feuchtigkeit, 17,35 Proc. Mineralbestandtheile und darin 1,46 Proc. Phosphorsäure. Das Fett besteht aus 72,9 Proc. verseifbarem und 26,1 Proc. unverseifbarem (Cholesterin) Fett.

F. W. A. Woll [1]) hat eingehende Untersuchungen über die *Zersetzung organischer Ammoniakverbindungen in Silofuttermitteln* ausgeführt, welche Folgendes ergaben: 1. Beim Trocknen gegohrener, pflanzlicher Substanzen tritt in der Regel kein Stickstoffverlust durch Zersetzung organischer Ammoniaksalze ein. Der Verlust reichte in keinem Falle hin, denjenigen an Stickstoffsubstanzen, der beim Einmieten von Futterpflanzen eintritt, zu decken. 2. Wenn Vorsichtsmafsregeln getroffen waren, um jedmöglichen Verlust von organischen Ammoniakverbindungen beim Trocknen von Mais-, Kleeensilage und Mais zu verhüten, so wurden ähnliche Verluste an stickstoffhaltigen Stoffen gefunden, wie sie schon von früheren Versuchsanstellern constatirt worden waren.

F. Bente [2]) veröffentlichte die von Ihm in der Controlstation für den landwirthschaftlichen Provinzial-Verein Lüneburg in den Jahren 1883 bis 1888 ausgeführten *Kraftfuttermittel-Untersuchungen*. Es sind hierbei hauptsächlichst nur die gefundenen Proteïn- und Fettmengen berücksichtigt. Ein *Reisfuttermehl* enthielt:

Fett	11,41	Proc.
Rohfaser	6,13	„
Wasser	9,60	„
Reinasche	7,19	„
Proteïn	11,81	„
Stickstofffreie Extractstoffe	53,86	„

A. Grete [3]) hat durch Versuche gefunden, dafs sich in Silo's eingelegtes *Grünfutter* mit *Schwefelkohlenstoff* $6^1/_3$ Monate voll-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 36, 161. — [2]) Daselbst, S. 129. — [3]) Chem. Zeitg. (Rep.) 1889, 97 (Ausz.).

kommen *conserviren* lasse und dafs dieses so aufbewahrte Futter von den Kühen gern genommen wurde.

H. Weiske und G. Gottwald [1]) haben die verschiedenen *Lupinenentbitterungsmethoden* einer vergleichenden Untersuchung unterworfen und gefunden, dafs sich das Kellner'sche [2]) und das Soltsien'sche Verfahren [3]) insofern am vortheilhaftesten erwiesen, als bei ihnen die unvermeidlichen Verluste an werthvollen Nährstoffen am geringsten waren. Beide haben zugleich auch den Vorzug grofser Billigkeit. Bei dem Soltsien'schen Verfahren kommt aufserdem noch in Betracht, dafs die zur Entbitterung benutzte Ammoniakflüssigkeit als Düngemittel eine wiederholte Verwerthung finden kann.

J. Kühn, G. Baumert und Schwab [4]) haben ebenfalls eine vergleichende Untersuchung der nach dem Kellner'schen [2]) und dem Soltsien'schen Verfahren [3]) *entbitterten Lupinen* ausgeführt und gefunden, dafs beide Entbitterungsverfahren im Allgemeinen einander gleichwerthig sind und die Entbitterungsfrage in befriedigender Weise lösen. Beide Verfahren bedingen einen durchschnittlichen Substanzverlust von 25 Proc. Die nach dem Soltsien'schen Verfahren behandelten Lupinen wurden von Rindern, Pferden und Eseln erst nach einigem Liegen in der Krippe verzehrt, während die nach Kellner entbitterten Pflanzen im frischen Zustande von keinem Thiere zurückgewiesen wurden.

W. A. Jordan, J. M. Bartelett und L. H. Merrill [5]) haben ausgedehnte Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit verschiedener *Futtermittel* ausgeführt und fügten daran Bemerkungen über die Verdaulichkeit von *Albuminoïden* und von *Kohlenhydraten*.

W. Frear [6]) hat Versuche über die *Verdaulichkeit* von *Futterroggen* ausgeführt, welche ergaben, dafs die Verdauungscoëfficienten für dieses Futtermittel jene für deutsche Futter-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 477 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1886, 1696. — [3]) Nicht in den JB. übergegangen. — [4]) Biederm. Centr. 18, 91, 244. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 629 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 296. — [6]) Biederm. Centr. 18, 229.

roggen von J. Kühn angegebenen weit übertreffen, daſs also der Werth des amerikanischen Productes jenem des deutschen überlegen sei.

E. H. Jenkins, W. A. Henry, F. W. Woll und F. G. Short[1]) berichteten über den verhältniſsmäſsigen *Futterwerth* verschiedener Theile der *Mais*pflanze, sowie des Mais als Trockenfutter und als Sauerfutter, wobei Sie auch die Milchproduction unter dem Einfluſs dieser Futtermittel berücksichtigten.

E. Eidam[2]) untersuchte drei billige Sorten von *Leinfuttermehl*, welche sämmtlich *verfälscht* waren. Dieselben enthielten neben den gewöhnlichen Verunreinigungen des Leinsamens noch Ricinussamen, sowie Hanffrüchte.

P. E. Alessandri[3]) machte vergleichende Studien über die *Verdampfung des Wassers aus Gewässern, Erdboden und Krautpflanzen* und zog aus den gewonnenen Resultaten folgende Schlüsse: Eine Wasserfläche läſst im Schatten mehr Wasser in gleicher Zeit und unter denselben Bedingungen verdunsten, als ein nicht bewachsener oder bewachsener Boden, der mit Feuchtigkeit einfach gesättigt ist. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den von den Sonnenstrahlen getroffenen Flächen. Es besteht im Schatten kein merklicher Unterschied in der Verdunstung von Seiten einer gewöhnlichen Gartenerde, eines sandigen oder sandig-thonigen Bodens. Thonig-kalkige Böden lassen etwas mehr Wasser verdunsten. Dagegen verdunsten im Sonnenschein sandige, thonig-sandige und thonig-kalkige Böden weniger Wasser als gewöhnliche Erde. Böden mit wenig Vegetation lassen mehr Wasser verdunsten, als unbewachsene Böden, und weniger als eine Wasserfläche. Völlig bewachsene Böden lassen weniger Wasser verdunsten, als eine Wasserfläche und auch als nackte Böden.

A. Müntz[4]) hat im Anschlusse an Seine früheren Arbeiten[5]) nunmehr das *Wasser des Nils* im Anwachsen desselben und dessen suspendirten Schlamm untersucht. Das Wasser enthielt im Cubikmeter 1,07 g Nitratstickstoff, 0,40 g Phosphorsäure, 3,66 g Kali

---

[1]) Biederm. Centr. 18, 231. — [2]) Daselbst, S. 90. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 359 (Ausz.). — [4]) Compt. rend. 108, 522. — [5]) JB. f. 1888, 2765.

und 48,00 g Kalk; es enthielt ferner im Cubikmeter 2,3 kg Schlammtheilchen, welche bestanden aus:

Kieselsäure	53,07 Proc.	Calciumcarbonat . .	3,13 Proc.
Thonerde	14,57 „	Phosphorsäure . . .	0,19 „
Eisenoxyd	10,21 „	Organische Substanz	2,84 „
Kali	6,67 „	Gebundenes Wasser .	7,41 „
Magnesia	1,07 „		

W. Crookes, W. Odling und C. M. Tidy [1]) berichteten über Ihre ausgedehnten Untersuchungen des *Londoner Trinkwassers*, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

S. Rohn und H. Wichmann [2]) untersuchten ein *Tiefbrunnenwasser*, welches aus einem Gemische von eigentlichem Grundwasser (in 168 m Tiefe) und dem in 30 m Tiefe in den Brunnenschacht tretenden Wasser bestand. Jedes dieser Wässer enthielt in einem Liter:

	30 m	168 m
Gesammtrückstand	875,6 mg	818,0 mg
Chlor	38,0 „	9,1 „
Salpetersäure (N_2O_5)	84,0 „	2,8 „
Salpetrige Säure (N_2O_3)	0,6 „	1,3 „
Ammoniak	Spuren	20,2 „
Keime in 1 ccm	6845	769 780

Zur Oxydation waren erforderlich 3,1, resp. 2,2 mg Sauerstoff. Im oberen Wasser fanden sich grofse Mengen von hefeähnlichen Organismen, im unteren gährungserregende und Gelatine verflüssigende Bacterien vor. Nach Hansen's Untersuchungsmethode [3]) wurde mit dem oberen Wasser bei Würze 100 Proc., bei Bier 13 Proc., mit dem unteren Wasser bei Würze 40 Proc., bei Bier 7 Proc. der angestellten Kölbchenproben zerstört oder verändert.

A. Mayer [4]) hat den *Stickstoffgehalt verschiedener Wassersorten* in der Umgebung der Versuchsstation Wageningen untersucht und für je einen Liter folgende Werthe in Milligrammen erhalten:

---

[1]) Chem. News 59, 196, 310; 60, 34. — [2]) Chem. Centr. 1889 b, 93 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1888, 2523. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 167 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 793.

	N als N_2O_3	N als NH_3	Gesammt-Stickstoff
Regenwasser, aus einer Dachgosse gesammelt	1,0 bis 2,2	1,4	2,4 bis 3,6
Schnee	0,3	1,9	2,2
Drainwasser	1,3	0,4	1,7
Pumpwasser aus tiefen Brunnen	0,24	0,25	0,5
Pumpwasser aus untiefen Brunnen	14,5	1,4	15,9
Stadtgrabenwasser	6,9 bis 8,9	4,2	11,1 bis 13,1
Rheinwasser	0,8	1,0	1,8

H. Fleck [1]) stellte zur *Beurtheilung eines Trinkwassers* folgende Forderungen auf: 1. Es soll klar, farblos und geruchlos sein; der sich etwa abscheidende Bodensatz mufs arm an Mikroorganismen sein. 2. Ein reines Trinkwasser mufs einen farblosen Abdampfrückstand liefern; selbst wenn die Färbung von Eisen- oder Manganverbindungen herrührt, ist das Wasser als unrein zu betrachten. 3. Es darf sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen nach acht Tagen nicht trüben und nicht braune oder grüne Organismen zeigen. 4. Es soll zur Oxydation pro Liter nicht mehr als 2 mg Sauerstoff verbrauchen. 5. Es soll nicht mehr als 0,1 mg Ammoniak im Liter enthalten und sich, mit alkalischer Silberlösung gekocht, nicht trüben. 6. Es soll nicht mehr als 20 mg Chlor und 10 mg Salpetersäure enthalten, wenn gleichzeitig der Gehalt an Ammoniak und organischer Substanz die obige Grenze überschreitet. 7. Es darf keine Spur salpetrige Säure enthalten. 8. Es darf keine Phosphorsäure enthalten. 9. Es soll nicht mehr als 30 deutsche Härtegrade aufweisen. Um das Wasser auf thierische Abfallstoffe zu prüfen, dampft man einen bis zwei Liter desselben mit wenig Weinsäure ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung und befeuchtet den neuen Rückstand mit Kalilauge; sind jene Abfallstoffe vorhanden gewesen, so tritt ein deutlicher Geruch nach Fäcalien auf.

F. Fischer [2]) wendete Sich in einem Aufsatze über die *Beurtheilung des für häusliche Zwecke bestimmten Wassers* entschieden gegen die häufig geäufserte Ansicht, dafs hierzu einfach eine bacteriologische Untersuchung genüge; Er ist der Meinung,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 580 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 502.

dafs vor Allem zu einer derartigen Beurtheilung die Bestimmung von organischen Stoffen, Ammoniak, Salpetersäure, salpetriger Säure und Chlor nothwendig erscheinen. Er sprach sich auch gegen die gedankenlose Anwendung der von verschiedenen Seiten aufgestellten Grenzwerthe für die Zulässigkeit eines Wassers aus und gab eine Zusammenstellung solcher von einigen Forschern, Commissionen und Vereinigungen gegebenen Werthe.

Aymonnet[1]) hat das *Abflufswasser von Paris* auf den Gehalt an Ammoniak und Gesammtstickstoff geprüft und auch die Wirkung eines Zusatzes von unterchlorigsaurem Eisen auf den Stickstoffgehalt dieses Wassers untersucht. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

			Ammoniak	Stickstoff als Ammoniak	Stickstoff totaler
7.	März:	Natürliches Abflufswasser . .	35,6	29,2	63,5
8.	„	Filtrirtes Abflufswasser . . .	35,6	29,2	„
16.	„	Filtrirtes Abflufswasser . . .	36,8	30,1	„
22.	„	Zweimal filtrirtes Abflufswasser	44,8	36,8	43,2
		Nach dem Reinigen mit Eisenhypochlorit:			
10.	„	Decantirt	36,2	29,6	29,9
23.	„	Filtrirt	43,1	35,4	35,8
23.	„	Rückstand am letzten Filter .	„	„	7,1

Ch. Le Blanc[2]) besprach die *Verunreinigungen des Wassers durch anorganische Säuren* (Salpetersäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, arsenige Säuren, Arsensäure, unterchlorige Säure und Chlorsäure) aus gewerblichen Betrieben, und die Verhütungs- und Schutzmafsregeln gegen dieselben vom sanitätspolizeilichen Standpunkte. Die Forderungen wurden folgendermafsen formulirt: 1. Die gasförmigen Säuren sind soviel als thunlich in die Essen zu leiten; 2. in den Boden dürfen Abwässer, welche anorganische Säuren oder deren Salze in erheblicherer Menge enthalten, niemals abgelassen werden; 3. ebenso ist das Einlassen in Teiche und kleine Wasserläufe zu verbieten; 4. in den Strom des Wasserlaufes der Flüsse dürfen anorganische Säuren oder deren Salze

[1]) Compt. rend. 108, 679. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 263 (Ausz.).

enthaltende Abwässer eingeleitet werden, wenn sie nicht mehr als 1:1000, und in den Wasserlauf der Ströme, wenn sie nicht mehr als 1:200 enthalten.

A. S. Chapmann [1]) untersuchte drei *Ablagerungen* aus kupfernen *Cisternen*, in denen *Wasser* nach dem Clark'schen Verfahren [2]) weich gemacht wurde.

C. F. Göhring [3]) beschrieb die *Reinigung der Abwässer* (mit Kalk und Chlormagnesium) im Etablissement des W. Spindler zu Spindlersfeld.

H. Schreib [4]) hat Seine Studien über die Frage der *Abwasserreinigung* fortgesetzt [5]) und hat nunmehr die Reinigung von Abwässern mit Kalk mit anderen Reinigungsverfahren (Kalk und Kieselpräparat, Kalk und Wasserglas, Kalk und Aluminiumsulfat, Kalk und Eisenvitriol, Kalk und Magnesiumsulfat) einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Er konnte aus derselben den Schlufs ziehen, dafs durch den Zusatz anderer Chemikalien zur Wasserreinigung aufser Kalk bei den von Ihm untersuchten Abwässern absolut kein besserer Reinigungseffect erzielt wird, als durch Kalk allein. Er besprach auch das Verhalten des überschüssigen Kalkes beim Eintreten der Abwässer in den Flufslauf.

R. Koch [6]) schrieb an die wissenschaftliche Deputation für das Medicinalwesen einen Bericht über die *Abwasserfrage*, in welchem Er auf die Verunreinigungen der öffentlichen Wasserläufe durch Zunahme solcher Gewerbebetriebe hinwies, welche flüssige Abgänge zu beseitigen haben.

A. Carpené [7]) hat mit günstigem Erfolge Versuche über die *Reinigung von Wasser* mittelst des *elektrischen Stromes* ausgeführt.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie [8]) wurden in eingehender Weise die Anlagen und Resultate der *Abwasserreinigung* der Städte *Berlin*, *Breslau*, *Paris*, *Frankfurt a. M.*, *Wiesbaden*,

---

1) Chem. News 60, 56. — 2) JB. f. 1884, 1775. — 3) Chem. Zeitg. 1889, 851. — 4) Daselbst, S. 17, 30; Dingl. pol. J. 272, 273. — 5) JB. f. 1888, 2769. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 687 (Ausz.). — 7) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 311 (Ausz.). — 8) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 122, 152.

Halle und *Essen* eingehend beschrieben und anschliefsend die von der wissenschaftlichen Deputation für Medicinalwesen, erweitert durch Vertreter des ärztlichen Standes, am 24. October 1888 gefafsten Beschlüsse über *Flufsverunreinigung* mitgetheilt. Auf diese sehr interessanten Publicationen kann hier nur verwiesen werden.

C. Piefke [1]) veröffentlichte eine Abhandlung unter dem Titel „Aphorismen über *Wasserversorgung* vom hygienisch-technischen Standpunkte aus bearbeitet", in welcher Er hauptsächlichst die Grundsätze der *Filtration durch Sand* darlegte. Danach beruht die chemische Activität eines Filters auf seinem *Bacteriengehalt*. Sterile Sandfilter reinigen nur sehr unvollkommen das Wasser; dagegen übertraf eine Filterfüllung aus Sand, welcher von einem grofsen, gebrauchten Filterbassin genommen und stark mit Bacterien durchsetzt war, die übrigen Filter an Energie. Der Sand kommt also bei der Filtration nur soweit in Betracht, als er eine vortreffliche Herberge für die Bacterien abgiebt, die die Reinigung besorgen. Durch Filterreinigung unter Abnahme der obersten Sandschicht erhält man ein bacterienreiches Filtrat. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist ebenfalls von Einflufs auf die Reinigung des Wassers, indem eine gröfsere Geschwindigkeit eine mangelhaftere Reinigung bedingt. In den einzelnen Filtrationsperioden beginne man die Filtration mit minimaler Geschwindigkeit und schliefse ebenfalls mit geringer Geschwindigkeit. Das Reinigungsvermögen dicker Sandschichten übertrifft in Bezug auf die Herabsetzung der Oxydirbarkeit (organische Substanz) nicht bedeutend jenes dünner Schichten. Bei 100 mm Geschwindigkeit empfiehlt es sich, die Dicke der Schicht 0,9 bis 1 m zu nehmen.

A. Bertschinger [2]) führte Untersuchungen aus über die *Wirkung der Sandfilter* des städtischen Wasserwerkes in *Zürich*. Die Filterschicht besteht aus zwei Lagen Backsteinen, auf welchen eine 5 bis 15 cm hohe Schicht grober Kies, dann 10 cm hoch Gartenkies, hierauf 15 cm hoch grober Sand und endlich 80 cm hoch

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 801; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 580 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889 b, 607; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 546 (Ausz.).

feiner Sand gelagert ist. Das zu filtrirende Wasser wird dem See entnommen. Die Filtration bewirkte im Durchschnitte von drei Jahren eine Verminderung der organischen Substanz um 19 Proc., des Ammoniaks um 64,4 Proc., des albuminoïden Ammoniaks um 35,9 Proc.; die Menge der Bacterien betrug beim Pumpwerk nur etwa 10 Proc. der ursprünglich im Wasser enthaltenen, an verschiedenen Stellen des Leitungsnetzes gegen 20 Proc. Die Härte des Wassers nahm durch die Filtration etwas zu; im Uebrigen übt die letztere keinen chemischen Einflufs auf das Wasser aus. Die Filtrationsgeschwindigkeit beeinflufst die Reinigung gar nicht. In der ersten Zeit nach der Filterreinigung (durch Abheben der obersten 2 cm dicken Sandschicht) ist die Bacterienzahl während einer Reihe von Tagen abnorm hoch; erst wenn das Filter gegen 15 cm Druckverlust aufweist, sinkt die Bacterienzahl auf die normale. Weder durch chemische noch durch bacterielle Untersuchung des Wassers läfst sich ein Unterschied in der Wirkung der offenen und überwölbten Filter erkennen.

C. Fränkel [1]) schrieb einen sehr interessanten Aufsatz, betitelt „Untersuchungen über *Brunnendesinfection* und den *Keimgehalt des Grundwassers*". Es gelang Ihm danach, gestützt auf die Thatsache, dafs das Grundwasser bacterienfrei ist, einen Röhrenbrunnen durch Hineingiefsen einer 5 procentigen Mischung von Carbolsäure und Schwefelsäure zu desinficiren, den Brunnen dann bis zum Verschwinden der Carbolsäure abpumpen zu lassen und so auf längere Dauer (so lange die Prüfung überhaupt währte) ein bacterienfreies Wasser zu erlangen. Viel schwieriger ist die Desinfection der Kesselbrunnen, wegen des bacterienhaltigen Bodenschlammes; hier gab ein Zusatz von Kalk bessere Ergebnisse als das Carbolsäuregemisch. Niemals gelang es jedoch, die Kesselbrunnen vollständig zu desinficiren.

H. Dubief und J. Brühl [2]) haben Versuche über die *Desinfection* der Locale mit gasförmigen Substanzen, vornehmlich mit *schwefliger Säure* ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs die

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 730 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 380 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 108, 824.

gasförmige schweflige Säure eine sehr merkbare Wirkung auf die in der Luft enthaltenen Keime ausübt; diese Wirkung äufsert sich besonders in Gegenwart von Wasserdampf. Die schweflige Säure wirkt wesentlich auf die Bacterienkeime und kann dieselben auch im trockenen Zustande bei längerer Einwirkung zerstören.

H. M. Biggs [1]) bestimmte die *desinficirende Wirkung* von *Schwefeldioxyd* im Vacuum und fand, dafs dasselbe (100 Volumprocente unter Druck) bei einer Einwirkungsdauer von 30 Minuten alle Organismen in trockener und feuchter Form, mit Ausnahme ihrer Sporen, vernichtet; dagegen werden die Dauersporen unter keinen Umständen zerstört.

Uffelmann [2]) berichtete über die *Desinfection infectiöser Darmentleerungen*. Die Resultate dieser Arbeit sind kurz die folgenden: 1. Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Theilen: Sichere Vernichtung aller Keime nach zwei Stunden. 2. Schwefelsäure und Wasser im Verhältnisse 1:2: Vernichtung der Keime nach sechs Stunden. 3. Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen: Nach zwölfstündiger Einwirkung ebenso. 4. Salzsäure und Wasser im Verhältnisse 1:2: Fast sichere Vernichtung nach 12 Stunden, ganz sicher nach 24 Stunden. 5. Fünfprocentige *Carbolsäure*: Nach einer Stunde wuchsen noch zahlreiche Colonien, auch einige Typhuscolonien, nach 24 Stunden sehr vereinzelte Colonien, keine Typhuscolonien. 6. *Creolin* [3]) in 12,5 procentiger Emulsion: Nach 24 Stunden noch vereinzelte Colonien, keine Typhus- und Choleracolonien. 7. Kalilauge und Wasser (1:1): Nach sechsstündiger Einwirkung kein Wachsthum. 8. Aetzkalk, 0,1 g zu 10 ccm Fäces: Nach 24 Stunden einzelne Colonien, keine Typhus- und Cholerabacillen. 9. 20 procentige Kalkmilch, 2,5 Thle. auf 1 Thl. Fäces, vernichtete die Eberth'schen Bacillen in ihnen schon binnen zwei Stunden. 10. Nicht saure *Sublimat*lösung (2 Prom.): Nach einer viertel Stunde ziemlich viele Colonien, darunter einzelne Typhus-, aber keine Cholerabacillen, nach 24 Stunden vereinzeltes Wachsthum, Typhus- und Cholera-

[1]) Chem. Centr. 1889 a, 264 (Ausz.). — [2]) Daselbst 1889 b, 460. — [3]) JB. f. 1888, 2714.

bacillen sind vernichtet. 11. Sublimatlösung in Salzsäure (2 Prom.): Nach einer viertel Stunde nur vereinzelte Colonien, keine Typhus- und Choleracolonien, nach 24 Stunden alles vernichtet. 12. Wurde siedendes Wasser (8 Thle.) gegen Fäces (1 Thl.) geprüft.

S. Gerlóczy [1]) hat Versuche über praktische *Desinfection von Abfallstoffen* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. *Sublimat* verdient als Desinfectionsmittel für Excremente und Kehricht offenbar bei weitem nicht jenes Vertrauen, welches man demselben auf Grund der älteren Desinfectionsversuche entgegenbrachte. Zur Desinfection einer Senkgrube kann dasselbe überhaupt nicht in Betracht kommen, weil selbst die concentrirteste flüssige Lösung desselben Excrementstoffe von gleicher Menge nicht zu desinficiren vermag. Auch zur Desinfection frischer Excremente müfste man überaus viel davon verwenden. Zieht man noch seine Giftigkeit in Betracht, so kann man das Sublimat nicht empfehlen. 2. Dagegen kann der *Kupfervitriol* als viel versprechendes Mittel hervorgehoben werden, welches schon in einer Verdünnung von 1:1000 Canalflüssigkeit reinigt, geruchlos und steril macht, auch in gehöriger Menge (40 kg pro Cubikmeter Senkgrube) Senkgruben und Excremente zu desinficiren vermag. 3. Ebenso nachdrücklich kann die aus Asche bereitete concentrirte Lauge empfohlen werden, die frische Excremente auch in der Kälte desinficirt. *Siedende Alkalilauge* (1 Thl. Asche auf 2 Thle. Wasser) aber mufs zu den wirksamsten und am schnellsten wirkenden Desinfectionsmitteln gezählt werden. 4. Krystallirte *Carbolsäure* verdient bei der Desinfection weniger Beachtung als Kupfervitriol oder Lauge. 5. Rohe Carbolsäure ist als Mittel zur Geruchlosmachung werthvoll. 6. Das *Creolin* [2]) und die *α-Oxynaphtoësäure* können für die Desinfection von Canalflüssigkeit, Kehricht, Excrementen nicht in Betracht kommen. Billig und gut desinficirt auch noch *Kalkmilch* (1 Thl. Kalk in 20 Thln. Wasser) die Excremente, im Quantum von $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der letzteren zugesetzt.

F. Levison [3]) hat den Einflufs der *Desinfection mit*

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 338 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2714. — [3]) Chem. Centr. 1889 a, 815 (Ausz.).

strömendem und gespanntem Wasserdampf auf verschiedene *Kleiderstoffe* untersucht und gefunden, dafs eine einmalige Desinfection für alle geprüften Stoffe (Wolle, Baumwolle und Leinen) ohne jeglichen Einflufs auf ihre Brauchbarkeit und ihren Werth sei.

P. Canalis[1]) empfahl zur *Desinfection der Eisenbahnwagen*, die zum Viehtransport benutzt worden sind, zunächst das Fortschaffen der Streu vom Boden, sodann das Abkratzen der Wände mit einem Eisen, sowie einer in Sublimatlösung (1,5 Prom.) oder warmes Wasser getauchten rauhen Bürste und schliefslich das Abwaschen mit einer Sublimatlösung (1,5 Prom.), welche mittelst einer Pumpe oder dergleichen an die Wände geschleudert wird. Zum Austrocknen läfst man dann die Wagen offen stehen.

E. Perroncito[2]) hat Untersuchungen über die *antiseptische Wirkung der Hyposulfite* (Natriumhyposulfit) hauptsächlichst bei der *Cholera* der Hühner ausgeführt, welche ergaben, dafs das Natriumhyposulfit (in Lösungen von 25 oder 50 zu 1000) selbst nach 48 stündiger Einwirkung die Cholerakeime nicht tödtet.

E. Bohlig[3]) besprach die als Nebenproduct bei der Darstellung von Salzsäure aus Sägespänen und Chlormagnesium[4]) erhaltene *Magnesiakohle*, welche als vorzügliches *Desinfectionsmittel* (besonders als Filter angewandt) wirkt, und sowohl alle schädlichen oder unangenehm riechenden anorganischen als organischen Stoffe zurückhält. Nur Ammoniak wird erst dann absorbirt, wenn genügend Phosphorsäure zugegen ist. Wird Leuchtgas durch eine Schicht Magnesia getrieben, so verliert es seinen Geruch und seine Leuchtkraft vollständig.

E. Reynolds[5]) hat gefunden, dafs Campher im Stande ist, ohne Anwendung von Druck grofse Mengen Schwefeldioxyd zu verflüssigen, und derart eine unbeschränkt in verschlossenen Gefäfsen haltbare Flüssigkeit, *Thiocampher*, zu liefern, welche beim Verdunsten in einem geschlossenen Raume enorme Mengen Schwefeldioxyd abgiebt und somit ein wirksames *Desinfectionsmittel* bildet.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 337 (Ausz.); Ann. chim. farm. [4] 10, 189 (Ausz.). — [2]) Ann. chim. farm. [4] 10, 187 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889b, 299 (Ausz.). — [4]) D. R.-P. 39366. — [5]) Chem. News 59, 291; 60, 49 (Corresp.); Monit. scientif. [4] 3, 1136.

Demselben können noch andere desinficirende Stoffe hinzugefügt werden.

T. T. Br. Warren[1]) machte zu der Arbeit von Reynolds[2]) über *Thiocampher* einige ergänzende Bemerkungen.

A. Targioni-Tozzetti und A. Berlese[3]) haben Versuche der *Vernichtung von Cochenille und anderer Insecten* auf den oberirdischen Theilen von Pflanzen mittelst Schwefelkohlenstoff oder Petroleum enthaltenden Emulsionen ausgeführt.

L. Savastano[4]) empfahl als Mittel zum *Schutz der Bäume gegen Moos und Flechten* eine Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher Asche, 1 Thl. Aetzkalk und 8 Thln. Wasser.

W. Hempel[5]) hielt einen sehr interessanten Vortrag über die *Fäulnifs* und die Gesichtspunkte betreffend den Bau von Eishäusern, Eisschiffen, Eisschränken, Eisgruben u. s. w. zur *Conservirung* von *Fleisch* und anderen fäulnifsfähigen Stoffen, auf welchen jedoch hier nur verwiesen werden kann.

M. Kretzschmar[6]) schrieb einen Aufsatz über *Holzconservirung* vermittelst harzsaurer Metalloxyde, welche durch Auftragen der Lösungen von harzsauren Alkalien und Metallsalzen (Zink, Kupfer, Antimon) auf die Oberfläche des Holzes vorgenommen wird.

R. Rittmeyer[7]) schrieb einen Aufsatz über verschiedene *chemische Holzimprägnirungsstoffe*, in welchem Er die verschiedenen Mittel und Verfahrungsarten für Holzconservirung besprach, sowie den Werth derselben einer Kritik unterzog.

C. v. Wolniewicz[8]) hat den Vorschlag gemacht, die *Abfallsäuren* in den *Petroleumraffinerien* und *Theerdestillationen* dadurch zu verwerthen, dafs man dieselben verdünnt, hierauf in denselben Metalle, wie Eisen, Zink oder Kupfer, auflöst und die erhaltenen Lösungen als *Imprägnirungsmittel* verwendet.

---

[1]) Chem. News 60, 36 (Corresp.). — [2]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 587. — [4]) Daselbst 16, 452. — [5]) Dingl. pol. J. 274, 82. — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 31; Monit. scientif. [4] 3, 503. — [7]) Dingl. pol. J. 271, 228. — [8]) Chem. Zeitg. 1889, 1089.

A. Müller [1]) untersuchte *fossiles Holz* aus den Mooren von Stensjöholm. In Zimmertemperatur ausgetrocknet hinterliefs:

die Eiche		die Kiefer		
0,570 Proc.		0,154 Proc.		Rohasche, worin
0,341	„	0,045	„	Eisenoxyd, Thonerde
0,126	„	0,045	„	Kalk
0,028	„	0,009	„	Magnesia
0,010	„	0,007	„	Natron, Spur Kali
0,005	„	0,006	„	Phosphorsäure
0,008	„	0,007	„	Kieselsäure
0,007	„	0,019	„	Sand
0,045	„	0,016	„	Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor.

E. Polenske [2]) untersuchte verschiedene im Handel vorkommende *Conservirungsmittel für Fleisch* und Fleischwaaren, wodurch Er nachstehende Resultate erhielt: 1. The Real Australian Meat Preserve enthielt in einem Liter: 11,08 g CaO, 46,33 g SO_2, 0,39 g Fe_2O_3 und Al_2O_3, 0,52 g SiO_2 nebst Alkalien. 2. The Real American Meat Preserve enthielt in einem Liter: 26,42 g CaO, 89,60 g SO_2, 1,80 g Fe_2O_3 mit Al_2O_3, 1,34 g SiO_2 und Alkalien. 3. Conservirungsflüssigkeit für Wurstgut enthielt in einem Liter: 33,40 g KNO_3, 27,50 g $B(OH)_3$ und etwa 50,0 g Glycerin. 4. Präservirungssalz von R. Liesenthal in Köln, nicht röthend, enthielt: 48,40 Proc. Borax mit 39,00 Proc. Krystallwasser, 3,44 Proc. $NaCl$ und 9,10 Proc. $NaHCO_3$. 5. wie 4. aber röthend, enthielt: 28,34 Proc. $B(OH)_3$, 9,58 Proc. $NaCl$, 57,35 Proc. KNO_3, und 4,50 Proc. H_2O. 6. *Präservirungssalz* von Gebrüder Gause enthielt: 29,70 Proc. $B(OH)_3$, 37,80 Proc. KNO_3, 26,70 Proc. $NaCl$ und 5,5 Proc. H_2O. 7. Amerikanische Schinkenpräserve enthielt in einem Liter: 70,0 g Kalialaun und 21,4 g Kalisalpeter. 8. Stuttgarter Conservirungsflüssigkeit für Fleisch enthielt in einem Liter: 0,103 g As_2O_3, 5,5 g $NaCl$, 41,94 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,44 g Fe_2O_3 mit Al_2O_3, 37,44 g SO_2 und 6,05 g H_3PO_4 (freie). 9. Einfaches Conservesalz der Hagener Conservesalzfabrik enthielt neben Spuren von CaO, Fe_2O_3 und Al_2O_3: 21,95 Proc. Borax mit 13,30 Proc. Krystallwasser, 33,10 Proc. KNO_3 und 32,04 Proc. $NaCl$. 10. Drei-

[1]) Landw. Vers.-Stat. 36, 263. — [2]) Chem. Centr. 1889 b, 97 (Ausz.).

faches Conservesalz der Hagener Conservesalzfabrik enthielt: 0,8 Proc. NaCl, 55,50 Proc. $B(OH)_3$, 29,00 Proc. Borax mit 14,70 Proc. Krystallwasser. 11. *Wickersheimer'sche Flüssigkeit* zur Conservirung von Nahrungsmitteln enthielt in einem Liter: 52,3 g $B(OH)_3$, 18,25 g NaCl, 22,8 g Salicylsäure, 7,20 g Na_2O an Salicylsäure gebunden und etwa 250,0 g Glycerin, welches zum Theil als Glycerinborat vorhanden war.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Babcock [1]) berichtete über die *Zusammensetzung der Milch* und einige Umstände, welche die Entrahmung beeinflussen. Danach sind für die Aufrahmung die Gröfsenverhältnisse der Milchkügelchen von wesentlichem Einflufs, indem die Aufrahmung sich bei gröfseren, gleichmäfsigen Kügelchen günstiger gestaltet, als bei kleinen. Die mittlere Zusammensetzung der Milch war folgende: 3,5 Proc. Fett, 4,3 Proc. Stickstoffsubstanzen, 4,5 Proc. Milchzucker, 0,7 Proc. Asche und 87,0 Proc. Wasser; die Dichte betrug 1,030 bis 1,036.

Cotta und Clark [2]) haben zur erneuerten Feststellung des Unterschiedes zwischen *Vor-* und *Nachmilch* Versuche bei gebrochener Melkung ausgeführt und sind zu folgenden Resultaten gelangt:

Reihenfolge der Milchproben	1. Gemelk Fett Proc.	2. Gemelk		Rahm-Vielfaches von Fett
		Fett Proc.	Rahm Proc.	
1.	1,76	1,33	7,7	5,8
2.	2,30	1,73	8,7	5,0
3.	2,70	2,46	7,7	3,1
4.	2,95	2,90	9,5	3,3
5.	3,75	3,36	10,6	3,2
6.	—	3,86	12,2	3,2
7.	5,16	4,86	15,2	3,1

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1031 (Ausz.). — [2]) Daselbst (Ausz.).

Reihenfolge der Milchproben	1. Gemelk Fett Proc.	2. Gemelk Fett Proc.	2. Gemelk Rahm Proc.	Rahm-Vielfaches von Fett
8.	5,03	5,83	13,3	2,3
9.	5,65	6,13	18,1	3,0
10.	6,35	7,26	20,9	2,9
11.	6,80	8,10	21,6	2,7
12.	8,45	9,70	25,9	2,7
13.	—	11,50	32,6	2,8

J. N. Zeitler[1]) hat in der Zeit vom 9. März bis 11. August 1888 57 Proben unzweifelhaft *unverfälschter Milch* (Stallproben) untersucht und folgende Grenzwerthe gefunden:

Spec. Gewicht der ganzen Milch bei 15° . . .	1,0275	bis	1,034
Spec. Gewicht der entrahmten Milch bei 15°	1,0293	„	1,0358
Fett durch Ausschütteln	2,42 Proc.	„	4,97 Proc.
Trockensubstanz	10,52 „	„	13,98 „
Asche in 100 ccm Milch	567 mg	„	760 mg
Phosphorsäure in 100 ccm Milch	152 „	„	245 „

R. Wawrinsky[2]) berichtete über die Organisation der *Milchcommission in Stockholm.* Die bisherigen Untersuchungen ergaben für die *Stockholmer Milch* folgende Werthe. Bei einer Dichte im Mittel von 1,0327 enthielt:

Mittagsmilch im Mittel .	3,82 Proc.	Fett,	12,90 Proc.	Trockensubstanz
Abendmilch „ „ .	3,76 „	„	12,85 „	„
Morgenmilch „ „ .	3,61 „	„	12,59 „	„

A. Zava[3]) hat Versuche über die Verwendbarkeit der *Magermilch in der Kälberaufzucht* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Es ist (sogar relativ leicht) möglich, Kälber mit in Centrifugen entrahmter Milch aufzuziehen. 2. Diese Art der Aufzucht setzt nicht eine Verminderung in der Entwickelung der Versuchsthiere und deren Typen oder Rassen voraus. 3. Der Werth des Rindviehs und der Milch, sowie die Zone, in welcher die Aufzucht geschieht, sind die Ursachen der Verluste. 4. Die Aufzucht mit Ganzmilch kostet nahezu das Doppelte von derjenigen mit entrahmter Milch. 5. Unter verschiedenen Umständen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 13. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 338 (Ausz.). — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 18.

ist es für die Hälter und Besitzer von Rindvieh vortheilhafter, das Kalb nach acht Tagen zu schlachten und die Ganzmilch zu verkaufen.

C. Besana [1]) beschrieb die *Fehler und Krankheiten der Milch*.

A. Tscheppe [2]) besprach die verschiedenen Arten der *vergohrenen Milch* [*Kumys* [3]), *Kephir* [4])]. Im Kumys ist das ausgeschiedene Caseïn durch die bei der alkoholischen Gährung des zugefügten Rohrzuckers entstehende Kohlensäure in fein vertheilte Form versetzt. Er empfahl, der Milch bei der Kumysbereitung vor dem Sauerwerden einen leicht vergährbaren Zucker, wie Honig, und Hefe zuzusetzen, damit die Kohlensäureentwickelung beginne, ehe sich das Caseïn abscheidet. Bei der Kephirbereitung tritt eine alkoholische Gährung des Milchzuckers ein; dieses Präparat ist weniger sauer als Kumys. Unter dem Namen „gegohrene Milch" oder „*Matzoon*" kommt ein Präparat in den Handel, welches keine alkoholische, sondern eine schwache Milchsäuregährung durchgemacht hat. Es wird aus theilweise entrahmter Milch bereitet und enthält das Caseïn in sehr fein vertheilter Form.

J. C. Shenstone [5]) gab einen Untersuchungsgang für die *Analyse der condensirten Milch* an, unter specieller Berücksichtigung der Bestimmung von Wasser, Fett, Milchzucker, Rohrzucker, Proteïn und Asche.

G. Grotenfelt [6]) begann Studien über die *Zersetzungen der Milch* und hat zunächst das *Bacterium lactis erythrogenos* von Hueppe (1886), welches die Ursache der Rothfärbung der sogenannten *rothen Milch* bildet, untersucht. Er beschrieb das Aussehen dieser Bacterien und deren Verhalten auf Nährgelatine. Bemerkenswerth ist, dafs dieselben auch in der Gelatine eine rothe Farbe hervorrufen, die der Verflüssigung vorausgeht. Die Rosenfarbe ist sehr intensiv bei der Entwickelung der Culturen im

---

1) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 294. — 2) Pharm. J. Trans. [3] 20, 66; Monit. scientif. [4] 3, 1267. — 3) JB. f. 1885, 1988, 2135. — 4) Daselbst, S. 1784, 2135. — 5) Chem. Centr. 1889a, 264 (Ausz.). — 6) Daselbst, S. 349 (Ausz.).

Dunkeln und bleibt bei der Belichtung aus. Die Bildung des rothen Farbstoffes unter Peptonisirung des *Caseïns* geht am schönsten in einer neutralen oder alkalischen Milch von statten. Er beschrieb das Spectrum des Farbstoffes und bemerkte, dafs die Bacterien für den Menschen ganz unschädlich seien. Er erwähnte ferner einen anderen, eine rothe Farbe bildenden Mikroorganismus: *Bacterium mycoïdes roseum*, der von H. Scholl aus Wiesbadener Erde cultivirt worden ist, und welcher auf Gelatine rothe, verfilzte, eine Verflüssigung des Nährbodens bewirkende Colonien bildet. Auch dieser Mikroorganismus erzeugt seine Farbe im Dunkeln. Der Farbstoff löst sich in Wasser und kann daraus durch Benzol extrahirt werden.

G. Smith [1]) besprach die Verwendung der verdünnten *Kuhmilch* als *Kindernährmittel.*

Schmidt-Mühlheim [2]) empfahl zur Herstellung einer entsprechenden *künstlichen Muttermilch* 1 Vol. einer Kuhmilch mit 3 Proc. Eiweifs, 3,6 Proc. Fett, 4,8 Proc. Milchzucker und 0,7 Proc. Asche mit 2 Vol. einer 11- bis 12 procentigen Milchzuckerlösung zu versetzen.

H. Bernheim [3]) schrieb einen sehr lesenswerthen Aufsatz über *Zufütterung bei Brustkindern*, in welchem Er eingehend die zu derselben benutzten und empfohlenen Mittel besprach. Hier soll daraus nur hervorgehoben werden, dafs *Mondamin* aus feinem, kleiefreiem Weizenmehl besteht.

Freudenreich [4]) besprach die Mangelhaftigkeit der *Sterilisirungsverfahren* der zur Kinderernährung dienenden *Milch.*

J. Eisenberg [5]) hat einen *Apparat* zur Erzeugung *keimfreier* (sterilisirter) *Milch* angegeben.

Br. [6]) beschrieb die Rentabilität der Gewinnung des *Milchzuckers aus der Molke* und empfahl die Verwerthung der letzteren in der Rohzuckerfabrikation.

P. Vieth [7]) berichtete über die im Jahre 1887 im Labora-

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 3. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 99, 981 (Ausz). — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 493, 513, 562, 594. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 640 (Ausz.). — [5]) Daselbst 1889b, 300 (Ausz.). — [6]) Daselbst 1889a, 405 (Ausz.). — [7]) Biederm. Centr. 18, 60.

torium der Aylesbury-Dairy-Company in London ausgeführten Untersuchungen. Es wurden 18611 Proben *Milch* analysirt und 80000 Proben auf das specifische Gewicht untersucht. Das letztere lag meist immer zwischen 1,030 und 1,034, war jedoch nicht selten höher als 1,034. Die Zahlen der Analysen waren in den einzelnen Monaten folgende:

	Spec. Gewicht	Trockensubstanz Proc.	Fett Proc.
Januar	1,0324	12,91	3,77
Februar	1,0324	12,90	3,75
März	1,0325	12,86	3,69
April	1,0323	12,71	3,62
Mai	1,0324	12,88	3,75
Juni	1,0323	12,82	3,71
Juli	1,0318	12,64	3,66
August	1,0315	12,82	3,87
September	1,0318	13,19	4,12
October	1,0324	13,21	4,01
November	1,0325	13,24	4,01
December	1,0325	13,10	3,89

Der *Rahm* enthielt im Durchschnitte 43,2 Proc., die *Magermilch* 0,2 bis 0,4 Proc. Fett. In der *Butter* wurden 82,57 bis 88,34 Proc. Fett, und in letzterem 87,4 bis 88,86 Proc. unlösliche Fettsäuren gefunden. Eine Probe *Cheddar-Käse* (Kunstkäse) enthielt 29,13 Proc. Fett, und in letzterem 92,76 Proc. unlösliche Fettsäuren.

Derselbe [1]) veröffentlichte die im Jahre 1888 im Laboratorium der Aylesbury-Dairy-Company in London ausgeführten Arbeiten. Es wurde daselbst constatirt, dafs die *Milch* bei Verwendung des *Lawrence'schen Kühlers* an Dichte zunahm (durchschnittlich um 0,0013). Ferner hat Er gefunden, dafs in den letzten Monaten des Jahres, insbesondere im Monat November, die gehaltreichste Milch eingeliefert wurde. 55 Analysen von *Devonshire-Rahm (Clotted Cream)* ergaben im Mittel einen Gehalt von 35,54 Proc. Wasser, 57,09 Proc. Fett, 6,80 Proc. Proteïn und Zucker, sowie 0,57 Proc. Asche. Magermilch, welche bei der

[1]) Chem. Centr. 1889a, 444 (Ausz.).

Rahmgewinnung unter Anwendung der dänischen Centrifuge, System Burmeister und Wain, gewonnen wurde, enthielt meist weniger als 0,4 Proc. Fett. Der Fettgehalt der Buttermilch war stets über 1 Proc. und stieg bis auf 32 Proc. Zwei Proben *Butterfett*, welche durch den Einfluſs von Luft und Licht gebleicht worden waren und ein wachsartiges Aussehen angenommen hatten, enthielten 83,79 Proc. resp. 84,18 Proc. unlösliche Fettsäuren. Zwei neue ***Präservirungsmittel*** für Milch und Rahm waren Borsäurepräparate. *Londoner* (I.), *französische* (II.), sodann *dänische* und *schwedische Butter* (III.) besaſsen im Mittel folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Wasser	11,72 Proc.	13,79 Proc.	13,72 Proc.
Fett	86,53 „	84,86 „	83,11 „
Proteïn	0,41 „	1,16 „	1,09 „
Asche	1,34 „	0,19 „	2,08 „
Chlornatrium	1,20 „	0,08 „	1,85 „
Unlösliche Fettsäuren, Hehner	88,32 „	87,38 „	87,78 „
$^1/_{10}$-Normal-Alkali nach Reichert	13,3 ccm	—	13,6 ccm
„ „ Wollny	—	26,9 ccm	28,3 „

C. Besana [1]) besprach die Bedingungen zur Erzeugung einer *guten Butter*.

E. F. Ladd [2]) hat eingehende Versuche über den Einfluſs des *Futters* auf die Zusammensetzung der *Butter* ausgeführt, welche ergaben, daſs die Resultate, welche bei Roggenschrotfütterung erhalten wurden, von denen der Weizenschalenfütterung kaum verschieden sind, wogegen der Leinkuchen einen deutlichen Einfluſs auf die Beschaffenheit der Butter (Zunahme an Oleïn) ausgeübt hat.

Die Resultate der *Butteruntersuchungen* von Mayer [3]) wurden auch an anderer Stelle [4]) mitgetheilt.

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 31. — [2]) Biederm. Centr. 18, 476. — [3]) JB. f. 1888, 2776 f. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 207 (Ausz.).

P. Vieth[1]) untersuchte verschiedene *Butterproben* und fand für dieselben im Durchschnitt folgende Werthe:

	Dänische und Schwedische Butter	Londoner Butter	Französische Butter
Wasser	13,72	11,72	13,79
Fett	83,11	86,53	84,86
Proteïn und Dergleichen	1,09	0,41	1,16
Gesammtasche . . . . :	2,08	1,34	0,19
Kochsalz der Asche	1,85	1,20	0,08
Unlösl. Fettsäuren nach Hehner[2])	87,78	88,32	87,38
$^1/_{10}$-Alkali nach Reichert[3]) . . .	13,6	13,1	—
Desgleichen nach Wollny[4]) . .	28,3	—	26,9

A. H. Allen[5]) in London hat auf Grund von eingelaufenen Beschwerden im Verein mit Stein in Kopenhagen unter strengster Controle hergestellte *dänische Butterproben* untersucht und in denselben einen abnorm niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (22,39 bis 24,70 ccm $^1/_{10}$-Normalalkalilösung nach Reichert-Wollny[6]) gefunden.

G. Dangers[7]) berichtete über die Untersuchungen der *flüchtigen Fettsäuren der Butter* von P. Spallanzani, bei denen die Oertlichkeit, die Rasse, die Gröfse der Milchkügelchen, das Alter der Butter, die Lactationsperiode und die Ernährung der Kühe berücksichtigt wurden. Die Untersuchungsmethode war jene von Wollny[8]); die Methoden von Hehner[9]), Köttsdorfer[10]) und alle diejenigen Verfahren, welche auf der Voraussetzung eines bestimmten Verhältnisses eines Bestandtheiles oder einer Gruppe von Bestandtheilen beruhen, deren Menge der Veränderung unterworfen ist, sind unsicher. Die in niedriger gelegenen Gegenden erzeugte Butter besitzt weniger flüchtige Fett-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 207 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1877, 1095. — [3]) JB. f. 1887, 2477. — [4]) Daselbst. — [5]) Chem. Centr. 1889 a, 169 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1887, 2477. — [7]) Chem. Centr. 1889 b, 304 (Ausz.). — [8]) JB. f. 1887, 2477. — [9]) JB. f. 1877, 1095. — [10]) JB. f. 1879, 1075.

säuren, als die in höheren Regionen gewonnene. Die Rinderrasse scheint ebenfalls einen Einfluſs auf den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren zu haben. Das Gleiche gilt für die Gröſse der Milchkügelchen, da kleinere Kügelchen einen gröſseren Gehalt an flüchtigen Fettsäuren zu bedingen scheinen, als gröſsere Fettkügelchen. Mit dem Fortschreiten der Lactationsperiode findet ferner eine Erhöhung der flüchtigen Fettsäuren statt. Butter in luftdicht schlieſsenden Gefäſsen bei gewöhnlicher Temperatur (12 bis 15°) dem Lichte ausgesetzt, zeigt eine Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren, an freier Luft aufbewahrt, vermindert sich dagegen der Gehalt der Butter an denselben. Endlich hat eine reiche Ernährung der Kühe eine Erhöhung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter zur Folge.

P. Vieth[1]) hat *Butterfettuntersuchungen* nach der Methode von Reichert-Wollny[2]) ausgeführt. Er fand den Verbrauch an Zehntelnormal-Alkali bei den verschiedensten Butterproben zu 23,9 bis 32,4 ccm. Die Fütterung von Gerste und Weizen vermindert den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren nicht. Wurden jedoch diese Futtermittel entzogen, so gingen die flüchtigen Fettsäuren der Butter zurück. Altmilchende Kühe gaben Butter mit sehr niedrigen Zahlen, jedoch ist eine Gesetzmäſsigkeit bezüglich eines Zusammenhanges der Lactationsperioden mit dem Gehalte der Butter an flüchtigen Fettsäuren nicht aufzustellen. — Derselbe[3]) berichtete ferner über die Menge der im *Butterfette* anwesenden *flüchtigen Fettsäuren*; Er fand bei einer Butter, welche aus der gemischten Milch einer Heerde von 60 Kühen bereitet worden war, nur einen Verbrauch von 20,4 bis 21,4 ccm Zehntelnormal-Alkali, bei einer Butter von einer Kuh mit vierzehnmonatlicher Lactationsdauer sogar nur einen Verbrauch von 14,7 ccm und bestätigte somit im Allgemeinen Seine früher gewonnenen Resultate.

J. Sebelin[4]) hat Versuche über den Einfluſs der Concen-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 303 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 467 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2477. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 517 (Ausz.). — [4]) Biederm. Centr. 18, 279.

tration des Butterungsmateriales auf die in der *Buttermilch* zurückbleibende Fettmenge ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Der procentische Fettgehalt ist durchgehends gröfser in der Buttermilch aus concentrirterem Rahm; 2. dagegen wird beim Buttern eines concentrirteren Rahmes weniger Fett in der Buttermilch zurückgelassen, als wenn derselbe Rahm in verdünntem Zustande gebuttert wird; 3. die Butterungszeit ist durchgehends am längsten bei den Versuchen mit verdünntem Rahme.

S. Gabriel[1]) hat Studien über den *Nährwerth verschiedener Eiweifskörper* begonnen und ist bisher zu folgenden Resultaten gelangt: Weder Stickstoff, noch der Kohlenstoff geben einen Mafsstab für den Nährwerth des Eiweifses ab, eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Nährwerth ist überhaupt nicht erkennbar. Das *Conglutin*, welches am meisten in seiner Zusammensetzung von den anderen Proteïnsubstanzen abweicht, kommt darin dem Caseïn und Albumin sehr nahe. Auffällig ist die Minderwerthigkeit des Roggeneiweifses gegenüber den anderen Futtermitteln. Das Fleischmehl hat den Fleischansatz am meisten begünstigt. Die drei animalischen Eiweifskörper (Albumin, Caseïn und Conglutin) haben im Allgemeinen günstiger gewirkt, als die drei vegetabilischen, aber erst weitere Versuche müssen entscheiden, ob hierin eine specifische Verschiedenheit von thierischem und pflanzlichem Eiweifs zu erblicken ist.

J. Klein[2]) hat Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Bestandtheile des *Backsteinkäses* während des *Reifungsprocesses* erleiden, ausgeführt. Selbstbereiteter Käse wurde in verschiedenen Reifestadien analysirt, und zwar so, dafs Probe I. acht Tage alt war, Probe II. drei Wochen und so fort in je vierzehntägigen Intervallen.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1062 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 807. — [2]) Chem. Centr. 1889, 442 (Ausz.).

	I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.	IV. Proc.	V. Proc.	VI. Proc.
Die kochsalzfreie Trockensubstanz enthält bei einem Wassergehalte von	57,42	56,41	56,02	55,20	55,48	54,70
Reinfett	17,81	19,38	20,44	19,33	19,56	20,99
Stickstoff in Form v. Ammoniak	0,0	0,18	0,259	0,598	0,867	0,856
Gesammtstickstoff	10,44	10,66	10,92	11,07	11,16	11,22
Rohproteïn	65,30	65,50	66,69	65,49	64,36	64,80
Reinproteïn	62,24	58,63	53,97	60,80	54,04	61,10
Caseïn	55,57	44,85	38,67	43,70	48,55	55,81
Cholesterin	0,74	0,86	0,55	0,44	0,76	0,65
Löslicher Stickstoff	—	4,72	4,27	8,72	8,00	9,04
Lösliches Rohproteïn	—	26,71	29,80	54,45	50,01	56,54
Löslicher Eiweifsstickstoff . .	—	3,01	1,52	2,67	2,37	3,13
Lösliches Reinproteïn	—	18,81	9,44	16,73	14,81	19,34
Milchsäure	3,26	2,84	2,82	3,09	3,30	2,99
Reinasche	6,34	5,75	5,84	5,34	5,97	5,46
Phosphorsäure	2,72	2,42	2,51	2,50	2,46	2,54
Kalk	2,31	1,83	1,84	1,73	1,73	1,85
Magnesia	0,134	0,116	0,133	0,119	0,116	0,131

G. Mariani [1]) hat Untersuchungen über die Versuche der Gegenwart von *Kupfer im italienischen Kräuterkäse* ausgeführt und fand die Ansicht Besana's [2]) bestätigt, dafs das Kupfer von den bei der Käsebereitung verwendeten kupfernen Gefäfsen herrühre. Doch scheint dies nicht immer der alleinige Grund des Auftretens dieses Metalles im Käse zu sein, da auch in eisernen Gefäfsen erzeugte Käsesorten einen nicht unbeträchtlichen Gehalt von Kupfer besafsen.

K. Fragner und O. Schreiber [3]) besprachen die Methoden der *Pepsinprüfung*, welche die verschiedenen Pharmacopöen angaben, die Zubereitung der zu verdauenden Eiweifs- oder Fibrin-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 257. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2777. — [3]) Chem. Centr. 1889, 54, 55 (Ausz.).

proben, die Flüssigkeitsmenge, in der die Verdauungsprobe vorgenommen wird und die Dauer der Versuche. Dieselben theilten ferner eigene Versuche, den Wirkungswerth der Pepsine des Handels festzustellen, mit. Die dabei befolgte Methode war folgende: Man legt ein Ei fünf Minuten hindurch in kaltes Wasser, löst das Eiweiſs sorgfältig ab, das durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gedrückt wird; man versetzt dann 75 ccm einer 0,2 procentigen Salzsäure und das abgewogene (0,05 bis 0,02 g) Pepsin, nachdem diese Mischung auf 45° erhitzt worden war, mit 5 g des Eiweiſses und prüft nach sechs Stunden einen kleineren Theil des Filtrates mit Salpetersäure auf Eiweiſs. Sämmtliche Sorten, die nach sechs Stunden nicht alles Eiweiſs gelöst hatten, rechneten Sie zu jenen, die der Apotheker nicht führen soll.

J. Munk[1]) hat zur Bestimmung des *Nährwerthes des Fleischpeptons (Albumosepeptons)* von Antweiler, welches aus leimfreiem Fleisch mit dem eingedickten Saft von *Carica Papaya* gewonnen wird, Fütterungsversuche an Hunden ausgeführt, welche ergaben, daſs dieses Pepton dem Fleischeiweiſs sich gleichwerthig erweist. 100 g Albumosepepton entsprachen etwa 350 g mageren Rindfleisches. Das Präparat enthielt 10,97 Proc. Stickstoff, schmeckte nicht bitter, sondern fleischbrühartig und war geruchlos. — Zu demselben Resultate gelangte Er[2]) bei einem Stoffwechselversuch an einem Reconvalescenten unter Benutzung eines verbesserten leimfreien Fleischpeptons von Antweiler. Demnach hat auch beim Menschen dieses Pepton annähernd denselben Nährwerth wie das Fleischeiweiſs. 100 g dieses neueren Peptons (mit 13,79 Proc. Stickstoff) entsprechen rund 400 g fettfreien Rindfleisches.

C. Rüger[3]) berichtete über *Ernährungsversuche* mit dem von der Firma W. F. Schmoele und Co. in Antwerpen in den Handel gebrachten und durch Einwirkung des Secretes der Drüsenbläschen der Blüthen oder des Saftes der Früchte des *Papawbaumes* auf Ochsenfleisch und Eindampfen der Masse im

[1]) Chem. Centr. 1889, 265 (Ausz.). — [2]) Daselbst. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 339 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 407 (Ausz.).

Vacuum dargestellten Cibils *Papaya-Fleischpepton.* Das Präparat löst sich klar in Wasser, hat einen guten Geschmack und Geruch. Nach dem Genusse dieses Peptons findet ein vermehrter Stoffwechsel statt. Das Präparat hatte folgende Zusammensetzung: 31,50 Proc. Wasser, 56,2 Proc. organische Stoffe und 12,20 Proc. Salze. Die organischen Stoffe bestehen aus: 12,45 Proc. löslichem Eiweifs, 38,60 Proc. Peptonen und 5,15 Proc. Parapeptonen. Die Asche enthält 4,75 Proc. Kochsalz.

J. Munk [1]) gab in einem Artikel über den *Nährwerth* und die Verwendbarkeit der *Peptonpräparate* eine Uebersicht über die heutigen Kenntnisse dieses Gegenstandes. Soweit bisher Beobachtungen vorliegen, scheint nur das Kemmerich'sche [2]) und das Antweiler'sche [3]) Pepton für die Verwerthung als Nahrungsmittel ernstlich in Betracht zu kommen.

R. Thal [4]) hat zahlreiche *Fleisch-, Wild- und Fleischgemüseconserven* aus der Fabrik von H. Goegginger in Riga untersucht. Auf die in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Analysenergebnisse kann hier nur verwiesen werden.

R. Kissling [5]) beschrieb die Bestimmung der *Klebkraft des Tafelleims* mit den Apparaten von F. M. Horn und von J. Schober. Der Wassergehalt der untersuchten Leimsorten schwankte zwischen 11,47 bis 17,2 Proc., der Aschengehalt zwischen 1,00 bis 4,80 Proc.

C. Amthor und J. Stern [6]) theilten zwei Analysen von *rechtsdrehendem Naturhonig* [7]) mit. Die gefundenen Werthe waren folgende:

	Neuweiler im Steinthal	Ober-Elsafs
Specifisches Gewicht der Lösung (1:2)	—	1,1245
Drehung der 10procentigen Lösung	+ 10,7°	+ 10,26°
Drehung der 10procentigen Lösung nach dem Vergähren . , ...	+ 6,36°	+ 11,07°
Drehung der 10procentigen Lösung nach dem Vergähren und Verzuckern	—	+ 4,09°

1) Chem. Centr. 1889a, 442 (Ausz.). — 2) JB. f. 1886, 1835. — 3) Dieser JB., S. 2752. — 4) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 449, 465, 484, 497, 513, 530, 545. — 5) Chem. Zeitg. 1889, 1667. — 6) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 575. — 7) Vgl. JB. f. 1885, 1980 f.

	Neuweiler im Steinthal	Ober-Elsafs
Invertzucker	57,878	62,39
Rohrzucker	12,1609	5,0255
Dextrinartiges Kohlenhydrat	6,1209	9,03
Asche	0,6310	0,7722
Phosphorsäure	0,0625	—
Stickstoff	0,0826	0,0465
Dextrin, berechnet aus dem Traubenzucker nach der Drehung	—	9,00
Dextrin, berechnet aus dem Traubenzucker nach der Gewichtsanalyse	—	9,07

L. P. Brown und J. S. H. Koiner [1]) haben *Austernschalen* und *Austernschalenkalk* aus der Nähe von Baltimore untersucht und folgende Resultate erhalten:

	CaO	CO_2	MgO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O
Schalen	52,14	41,61	0,25	0,17	0,31	0,08	0,32	0,03
Kalk	85,49	0,70	0,31	—	—	0,42	0,69	0,11

	SO_3	P_2O_5	Cl	SiO_2 löslich	SiO_2 unlösl.	Organ. Substanz	N	H_2O
Schalen	0,16	0,04	Spur	0,06	3,24	2,32	0,14	—
Kalk	0,66	0,15	Spur	1,14	5,15	—	—	3,97

A. Casali [2]) untersuchte drei zur *Färbung von Nahrungsmitteln* in den Handel kommende *Farbstoffe*. *Verde Breton* bestand aus Indigosulfosäure, einem gelben Farbstoff (wahrscheinlich Curcuma) und Thonerde; *Chlorophylle Mitrá* enthielt einen grünen Theerfarbstoff und *Zafferano artificiale* einen gelben Azofarbstoff.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

A. Wohl und K. v. Niessen [3]) haben Untersuchungen über *lösliche Bestandtheile des Rübenmarks* ausgeführt. Bei der Behandlung der in der Diffusionsbatterie entzuckerten Schnitzel

---

[1]) Am. Chem. J. 11, 36. — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 153. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 1003 (Ausz.).

mit sehr verdünnter Oxalsäure, gingen in vier Stunden etwa 45 Proc. in Lösung, während durch Wasser in etwa 30 Stunden 32,7 Proc. der Trockensubstanz gelöst wurden. Die zugleich hierbei in Lösung tretenden Aschenbestandtheile sind zum überwiegend gröfseren Theile chemisch an die Pectinsubstanzen gebunden. Diese letzteren liefern indefs beim Verzuckern Arabinose. Bei der Oxydation des Rübenmarks mit Salpetersäure entstehen 13 Proc. Schleimsäure. Wahrscheinlich sind somit auch in der Pectinsubstanz *Galactane* vorhanden.

J. Weisberg[1]) hat Studien gemacht über das Schicksal der *Pectinsubstanzen der Rübe* in der Zuckerfabrikation, sowie den etwaigen Einflufs derselben auf die Analyse und hat gefunden, dafs bei normaler Verarbeitung des Rübensaftes die in demselben vorkommenden Pectinkörper bei der Behandlung mit Kalk und Kohlensäure als unlöslicher pectinsaurer Kalk sich abscheiden. Auch bei der Analyse wirken die Pectinsubstanzen nicht störend ein.

A. Ringler[2]) besprach die vielfach verbreitete Ansicht, dafs die Gewinnung von *Zucker aus Zuckerrohr* in nicht zu ferner Zeit eine Gefahr für die europäische Rübenzuckerindustrie in sich berge und wies nach, dafs von derartigen Befürchtungen unter den obwaltenden Umständen keine Rede sein könne.

H. Edson[3]) berichtete eingehend an das U. S. Departement of Agriculture über die *Zuckerfabrikation* in der Station *Calumet*, Patersonwill, L. A. — C. A. Crampton[4]) machte an derselben Stelle Mittheilungen über die *Zuckerfabrikation in Des Lignes*, Baldwin, L. A. während des Jahres 1888. — H. W. Wiley[5]) berichtete über die *Sorghumzucker-Fabrikation* in Rio Grande (New Jersey), Kenner (Louisiana), Conway, Springs, Douglass und Sterling (Kansas). — G. F. Spencer[6]) theilte die Resultate des *Diffusionsverfahrens* bei der *Zuckerfabrikation* in *Magnolia* Station, Lawrence, L. A. während der Saison 1888 bis 1889 mit.

---

1) Chem. Centr. 1889b, 828 (Ausz.). — 2) Daselbst 1889a, 681 (Ausz.). — 3) U. S. Departement of Agriculture, Division of Chemistry, Washington Bull. Nr. 23. — 4) Daselbst, Bull. Nr. 22. — 5) Daselbst, Bull. Nr. 20. — 6) Daselbst, Bull. Nr. 21.

Einer Anzahl von Berichten in Dingler's Journal [1]) über *neuere Verfahren und Apparate für Zuckerfabriken* konnte Nachstehendes entnommen werden. H. de Parsons und H. H. Porter haben Versuche über den Einflufs von *Zuckerzusätzen* auf die Erhärtung von *Cementmörtel* ausgeführt, welche ergaben, dafs hierdurch die Cemente eine höhere Bindekraft erhalten. — Quasthoff schlug als *Düngemittel für Zuckerrüben* ein Gemenge von Kaliumsulfat und Kalkhydrat vor. — Marguerite-Delacharlonny empfahl als *Beidünger zu Zuckerrüben* den Eisenvitriol. — J. Bock besprach die Erscheinungen der *Krystallisation*, wie sie bei *Füllmassen* verschiedener Art mit Thermometer und Mikroskop zu verfolgen sind, und zeigte, dafs die übliche Art, wie die Krystallbildung sich selbst überlassen zu werden pflegt, weder den natürlichen Vorgängen, noch dem beabsichtigten Zwecke entspricht. — W. Bishop hat Versuche angestellt, die beste Arbeitsweise festzustellen, in welcher der *Rohrzucker neben Dextrin* invertirt und das Dextrin neben Rohrzucker oder vielmehr neben Invertzucker verzuckert wird. Die ausgearbeitete Bestimmungsmethode hat Er in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben. — Nach Mittheilungen in dem Journal des fabricants de sucre, Band 29, Nr. 40, wurde in Vonopringo auf Java mit Erfolg das *Diffusionsverfahren* auf die Verarbeitung von *Zuckerrohr* angewandt. — Die *Rübenzuckergewinnung* auf der Insel Yesso, Japan, wurde in Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, Band 21, Seite 33, beschrieben. — In derselben Zeitschrift wurde an derselben Stelle die Gefährdung des *Javanischen Zuckerbaues* durch die *Serehkrankheit* besprochen. — A. Strubell hat bei Seinen Untersuchungen über den Bau und die Entwickelung der *Rübennematoden* (Heterodera Schachtii) gefunden, dafs die Eier der Nematoden in einem Gemisch von Glycerin und Wasser, in einer dreiprocentigen Kochsalzlösung, sowie in einer schwachen Pikrinsäure- und Chromsäurelösung schon nach kurzer Zeit abstarben und ferner, dafs die Nematoden

---

[1]) Dingl. pol. J. 271, 266; 272, 128. 228, 282; 273, 170, 223, 513; 274, 555.

selbst zwar in dreiprocentiger, nicht jedoch in fünfprocentiger Kochsalzlösung gedeihen. — v. Lippmann hat aus den Abläufen des Osmoseverfahrens *Raffinose* [1]) abgeschieden und hierdurch bewiesen, dafs sich diese Substanz schon in der Rübe vorfindet. — J. Bock beschrieb die *Kandiszuckerfabrikation*. — G. Bruylants hat Versuche über *Saccharin* [2]) ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben: 1) 12 bis 20 Proc. des eingenommenen Saccharins fehlten im Urin, waren also vom Körper absorbirt worden; 2) die Milch eines Schafes, welches Saccharin erhalten hatte, enthielt das erste Mal kein Saccharin, das zweite Mal Spuren, das letzte Mal etwas mehr; 3) 1 Proc. Saccharin verhindert die alkoholische Gährung nicht, verlangsamt aber dieselbe, und 0,013 Proc. sind ohne jede Wirkung; 4) die saure Gährung wird durch 0,25 Proc. nicht beeinflufst, das Bier wird dadurch nicht verhindert, vollkommen sauer zu werden; 5) die faulige Gährung wird durch 2,5 Proc. Saccharin vollkommen verhindert; 6) auf die Verdauungsvorgänge ist das Saccharin ohne jede Wirkung; 7) von 86 Proben belgischer Biere enthielten drei Saccharin, von 19 anderen Proben waren vier mit demselben versetzt. — A. Petermann hat vergleichende Versuche über den Werth der verschiedenen Wasser- und Alkoholmethoden zur *Bestimmung des Zuckers in der Rübe* ausgeführt. Er kam zu dem Schlusse, dafs die sofortige Diffusion für alle Laboratorien, welche eine grofse Menge Rübenuntersuchungen auszuführen haben, empfehlenswerth sei; wird jedoch wissenschaftliche Genauigkeit angestrebt, so soll die Alkoholextraction angewendet werden. — Wenn man nach P. Degener [3]) Melasse oder Syrup in möglichst concentrirter Form mit ganz entwässertem Magnesiumsulfat (-sulfit oder -phosphat) mischt, hiernach die Masse bis zur Erhärtung in trockener Luft liegen läfst und dann zerkleinert, so laugt Alkohol oder Methylalkohol daraus den Zucker in sehr reiner Form aus. Er basirte auf dieser Beobachtung ein Verfahren zur *Entzuckerung der Melassen*. — U. Pätow machte Mittheilungen über das Scheibler'sche *Monosaccharatverfahren* [4])

---

[1]) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — [2]) Daselbst, S. 2098 f. — [3]) D. R.-P. 45 037. — [4]) JB. f. 1883, 1735.

mittelst Strontian im Grofsbetriebe. — L. Strohmer untersuchte mehrere *Speisesyrupe*; dieselben enthielten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	25,87	28,96	25,97	25,72	22,45
Rohrzucker	41,91	41,31	39,60	37,30	52,45
Invertzucker	7,09	10,32	10,44	12,94	0,47
Optisch-inactiver Zucker	18,41	11,24	17,90	8,73	0,00
Asche	3,75	5,07	4,68	6,94	9,74
Organische fremde Stoffe	2,97	3,10	1,41	8,37	14,89

Herberger berichtete über die *Arbeit mit* und *ohne Knochenkohle*. Danach ist die Knochenkohlenarbeit bei schlechtem Rübenmaterial unstreitig die bessere. — H. J. Vrabec hat einen Vergleich zwischen der *Diffusionsarbeit* aufgestellt, wie dieselbe im Vorjahre unter dem früheren und in diesem Jahre unter dem neuen österreichischen Zuckergesetze ausgeführt worden ist. — J. Cech hat Untersuchungen über das Vorkommen und die Anhäufung der *Raffinose* [1]) in den Säften und Producten der Rübenzuckerfabrikation gemacht, welche ergaben, dafs die Ausführungen v. Lippmann's [2]) richtig sind, d. h., die Raffinose bereits in der Rübe vorkommt. — Zur Erzielung höherer Ausbeuten aus den *Füllmassen* empfahl Swoboda, die Abkühlung sorgfältiger zu regeln. — C. Bögel gab ein Verfahren der *Entzuckerung von Melassen* oder anderen Zuckerlösungen mittelst Calciumoxychlorid oder basischem Chlorcalcium an, welches auf der Thatsache beruht, dafs, wenn man in eine mit Kalk gesättigte Zuckerlösung Calciumoxychlorid oder basisches Chlorcalcium einführt, die auf solche Weise zugeführte Kalkmenge ausreicht, allen in der Auflösung enthaltenen Zucker als in Wasser unlöslichen Zuckerkalk niederzuschlagen. — Zur Darstellung von *Raffinade* aus Sandzucker soll nach N. Tscherikowski [3]) der Sandzucker oder das Zuckermehl durch Einwirkung directen Dampfes von zwei bis drei Atmosphären Spannung rasch in einen füllmasseartigen, ungefähr 100° heifsen Zuckerbrei, der noch Krystalle enthält, verwandelt und hierauf rasch auf 29 bis 33° abgekühlt werden. —

---

[1]) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2757. — [3]) D. R.-P. 46745.

J. Bocquin berichtete über die Ausführung dieses Raffinationsverfahrens im Grofsen. — Ueber das Vorkommen von *Raffinose* [1]) im Fabrikproducte und in der Zuckerrübe stellte E. O. v. Lippmann Berechnungen nach dem Ergebnisse der Raffineriearbeit an. — Tollens hat gefunden, dafs durch Bleiessig und Alkohol selbst nicht verdünnte Lösungen von *Raffinose* beim Erhitzen gefällt werden, dafs dies jedoch in Gegenwart genügender Mengen von Rohrzucker nicht stattfindet. — Bei der Fabrikation von *Stärkesyrup* nach der Methode von A. H. J. Bergé, wird schweflige Säure unter Hochdruck im Autoclaven angewandt. — In diesen Berichten wurden auch die Mafsregeln angeführt, welche von den europäischen Staaten gegen die Einfuhr und Verwendung des Fahlberg'schen *Saccharins* [2]) getroffen worden sind.

H. W. Wiley [3]) besprach auf Grund eigener Versuche in einem Aufsatze die Fehler, welche bei directer und indirecter *Polarisation von Zuckersäften und Melassen* unterlaufen können.

O. Bluhme [4]) empfahl, den eingedampften *Rübensaft* über die frisch ausgeprefsten Rübenschnitzel zu *filtriren*, wodurch von den Schnitzeln das Ammoniak, der Kalk und die Melassebildner fast ganz zurückgehalten werden, sowie die Reinheit des Saftes von 91,5 auf 96,5 bis 96.8 steigt.

H. Karlik [5]) hat gefunden, dafs das *Schäumen der Säfte* bedeutend stärker auftritt, wenn dieselben kalt mit Kalk versetzt und dann auf 75° erwärmt werden, als wenn man sie erst auf 75° erwärmt und danach mit Kalk versetzt. Zur Controle der Saturation empfahl Er die Verwendung von Phenolphtaleïnpapier.

A. Aulard [6]) besprach die Vortheile der Verwendung von *Schwefligsäureanhydrid in der Zuckerfabrikation* und hob hervor, dafs schon Proust in seinen Arbeiten aus dem Jahre 1810, sowie Drapier im Jahre 1811 diese Substanz verwendeten und dafs

---

1) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — 2) Daselbst 2098 f. — 3) Bull. Chem. Soc. Washington 1889, 22. — 4) Ber. (Ausz.) 1889, 181 (D. R.-P. 46 349). — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 202 (Ausz.). — 6) Chem. Centr. 1889b, 826 (Ausz.).

sich deren Anwendung ferner auch in den Patenten von Dubrunfaut des Jahres 1829 beschrieben findet.

Ruhnke[1]) verwendete *flüssige schweflige Säure* zur dritten *Saturation von Zuckerrübensäften.*

A. Seyferth[2]) empfahl zum *Decken von Zucker* das *Paraffinöl*, in welchem 2,5 bis 3 Proc. Paraffin gelöst worden war, und das mit Wasser oder Druckklärsel zu einer Emulsion angerührt wird.

E. O. v. Lippmann[3]) besprach in einem längeren Aufsatze die Verfahren zur *Zuckerraffination* von Seyfert (oben) und von Steffen. Bei beiden Verfahren wird danach getrachtet, die Rohzucker oder Füllmassen durch einen methodischen Auswaschprocefs in ihre Bestandtheile zu zerlegen und hierbei einerseits Melasse, andererseits reinen Zucker zu gewinnen, der theils direct zum Consum geeignet ist, theils als Rohmaterial für den Verfeinerungsprocefs dient. Seyfert bedient sich zum Ausdecken des Rohzuckers in der Centrifuge des Paraffinöls vom Siedepunkte 220 bis 250°; Steffen verwendet jedoch zum Auswaschen der Rohzucker oder Füllmassen wässerige Zuckerlösungen verschiedener Reinheit unter Anwendung des Gegenstromprincips.

F. Harm[4]) beschrieb ein Verfahren zur *Reinigung von Raffinerieklärseln und anderen Zuckersäften* mittelst *Fettsäuren*, welches Nachproducte ausschliefsen soll. Danach haben im Grofsbetriebe angestellte Versuche ergeben, dafs man durch einen geringen Zusatz von Fettsäuren (1/2 Proc. der Füllmasse) zu den im Vacuum zu verkochenden Zuckersäften die Alkalien und Erdalkalien bindet, und so ihren schädlichen Einflufs auf den Zucker der Lösung aufhebt. Der bei diesem Verfahren resultirende Grünsyrup, welcher aufser den organischen Nichtzuckerstoffen die Alkalien und Erdalkalien des zu verkochenden Klärsels oder Dicksaftes in Verbindung mit der angewendeten Fettsäure enthält, giebt diese Stoffe an den Schlamm ab, welcher

1) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 406 (Ausz.). — 2) Daselbst, S. 590 (D. R.-P. 48 967). — 3) Chem. Zeitg. 1889, 995. — 4) Chem. Centr. 1889a, 330 (Ausz.).

bei der Saturation der mit jenem Grünsyrup versetzten Zuckerlösung entsteht.

A. Gawalowsky[1]) empfahl ein *Entfärbungspulver* für dunkelgefärbte, insbesondere für invertirte *Melasse- und Zuckerlösungen*, ferner für *Fuselöl*, *Holzgeist*, *Glycerin*, *Spiritus*, *Essigessenz* u. s. w. Danach wird das Salzpulver aus Blutlaugensalzfabriken mit 100 Proc. Salzsäure zwei Tage lang angesäuert und dann erschöpfend mit Wasser ausgewaschen; hierauf rührt man es mit 100 Proc. einer 20procentigen Sodalösung an und wäscht abermals vollständig aus. Das so resultirende Präparat soll billig sein und ausgezeichnet wirken.

K. Stammer[2]) wies in einem Artikel über „die *Beziehungen zwischen dem Aschen-, dem organischen* und *dem Melassenverhältnifs* nach H. Leplay's Beobachtungen" nach, dafs das Verhältnifs von Asche zum Zucker, das sogenannte „Aschenverhältnifs", kein constantes sei, was übrigens Leplay nunmehr selbst bestätigte.

A. Herzfeld[3]) hat zwei *Füllmassen* aus unausgelaugtem und ausgelaugtem *Scheideschlamm* einer schlesischen Fabrik untersucht. Er fand, dafs es gerechtfertigt sei, den Schlamm von der mitgetheilten Zusammensetzung soweit als möglich auszulaugen, da nennenswerthe Mengen activer Nichtzuckerstoffe darin nicht vorhanden waren.

L. Beaudet[4]) schrieb einen Aufsatz über die *Kalksalze* und die *Pectinsubstanzen in der Zuckerfabrikation*. Danach vermehrt sich gegen Ende jeder Campagne die Menge der Kalksalze in den Zuckersäften; die Ursache hiervon liegt an der Umwandlung der Pectose beim Reifen der Rübe in Pectinsäure, Parapectinsäure, Metapectinsäure u. s. w., die Kalksalze bilden, von denen die Kalkmetapectate löslich sind und nur durch Natriumcarbonat entfernt werden können. Die Bildung dieser Pectinsäuren findet namentlich in den Dekantirgefäfsen durch Oxyda-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 331 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 681 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 172 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 53 (Ausz.). — [4]) Chem. Centr. 1889a, 851 (Ausz.).

tion statt. Um die Kalksalze zu entfernen, empfiehlt es sich, bei der ersten Saturation eine Alkalinität zwischen 0,13 und 0,15 inne zu halten und bei der zweiten bis zu einer Alkalinität von 0,02 zu gehen; dann setzt man kaustisches Natron und Natriumcarbonat zu, bis die Alkalinität auf 0,028 bis 0,030 gestiegen ist.

T. Pacht[1]) hat das Verhalten der *Fette* gegenüber *Zuckerlösungen* studirt und gefunden, dass concentrirte Zuckerlösungen in geringem Grade Fette zu lösen, in weit höherem Grade jedoch zu emulgiren vermögen. Enthält das Fett etwas freie Oelsäure, so löst, beziehungsweise emulgirt sich dasselbe in Zuckerlösungen in noch weit höherem Grade. Die Fähigkeit, Fette zu lösen oder zu emulgiren, kommt jedoch nur den leicht löslichen *Saccharose*arten zu, während Traubenzucker diese Fähigkeit nur in sehr geringem Grade besitzt. Die vegetabilischen Fette und unter diesen besonders die verharzenden, lösen sich leichter als die animalischen in Zuckerlösungen.

P. Degener[2]) hat ein neues *Verfahren der Entzuckerung von Melassen* und dergleichen mittelst Magnesiumsulfat und Alkohol angegeben. Setzt man danach einer derartigen, möglichst concentrirten, zuckerhaltigen Flüssigkeit entwässertes Magnesiumsulfat, -sulfit oder -phosphat zu, läſst die Masse dann bis zur Erhärtung bei gewöhnlicher Temperatur oder mäſsiger Wärme unter Ausschluſs feuchter Luft liegen, zerkleinert sie genügend und laugt sie mit Alkohol oder Methylalkohol aus, so löst das Lösungsmittel den Zucker in sehr reiner Form auf und die Lösung läſst nunmehr den Zucker bei systematischer Anreicherung in sehr reiner Form fallen. Setzt man nebst dem Magnesiumsulfat noch etwas Kalk hinzu (das Sulfat muſs immer im Ueberschuſs bleiben), so erreicht man eine noch weit gröſsere Reinheit des Zuckers. War die ursprüngliche Masse sehr wasserhaltig, so bringt man, um dieselbe rascher fest werden zu lassen, so viel gebrannten Gyps hinzu, als sich einkneten läſst.

Nach J. Weisberg[3]) ist der *polarisirende Nichtzucker*, wel-

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 509 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 681 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 93 (Ausz.).

cher in der mit Alkohol erschöpften Rübenpülpe zurückbleibt und dann beim Ausziehen derselben mit Wasser in Lösung geht, ein Gemenge von Pectin und Parapectin, das beim Erhitzen mit Wasser, oder rascher mit Kalilauge, Metapectinsäure, durch Erhitzen mit Schwefelsäure Arabinose liefert. Bei der Rübenanalyse hindern diese Substanzen nicht, da sie einerseits in Alkohol unlöslich sind, andererseits durch Bleiessig gefällt werden.

F. Herles[1]) hat die Fragen über die Entstehung der *Raffinose*[2]) studirt und ist nach einem vergeblichen Versuche über die mögliche Bildung der Raffinose unter der Einwirkung grofser Mengen Kalk zu der Ansicht gelangt, dafs dieser Zucker bereits in der Rübe entsteht.

A. Herzfeld[3]) berichtete über die Ursache des Auftretens der *Raffinose in der Rübe.* Er hatte Gelegenheit ein Nachproduct zu untersuchen, welches ganz von nadelförmigen Krystallen durchsetzt war und 0,43 Proc. Raffinose enthielt. Das Product entstammte einer Fabrik, welche ohne jede Melassenentzuckerung arbeitet. Das Nachproduct stammte jedoch aus einer Zeit, in welcher sehr viele vom Froste beschädigte Rüben verarbeitet worden waren. Die weitere Untersuchung ergab, dafs die verarbeiteten Rüben von Anfang an nicht ganz normal waren, dafs aber durch Erfrieren die Menge der Raffinose wesentlich gesteigert wurde. Ueber diese Bildung der Raffinose in der Rübe stellte Er eine Hypothese auf, wonach bei nasser Fäulnifs gefrorener und wieder aufgethauter Rüben ein Theil der festen Zellsubstanz in Lösung geht oder sogenannte Pectinkörper in den Saft übertreten; Pectinkörper vermögen dann ohne Weiteres, oder erst bei wieder beginnender Lebensthätigkeit der Rübe mit Zucker zu Raffinose zusammenzutreten.

J. Čech[4]) hat Versuche über das Vorkommen und die Anhäufung der *Raffinose*[5]) in den Säften und Producten der *Rübenzucker*fabrikation ausgeführt. Diese eingehenden Versuche be-

---

1) Chem. Centr. 1889b, 421 (Ausz.). — 2) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — 3) Chem. Centr. 1889a, 404 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 204 (Ausz.). — 4) Chem. Centr. 1889a, 682 (Ausz.). — 5) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f.

stätigen nicht die Wahrnehmung Pellet's (unten), dafs die Raffinose durch Einwirkung der Alkalien, vielleicht auch des Kalkes und Strontians auf die Zuckersäfte entsteht, sondern sprechen für die Ansicht Lippmann's, dafs die Raffinose bereits in der Rübe vorkommt; sie beweisen ferner, dafs die heutige Fabriksmanipulation mit den Säften eine Bildung von Raffinose aus dem Rohrzucker nicht verursachen kann.

Ueber die Bildung der *Raffinose* [1]) aus Rüben hat sich zwischen H. Pellet und E. O. v. Lippmann eine Discussion entsponnen [2]). Während Pellet behauptet, dafs die Raffinose durch Einwirkung von Alkali auf Rohrzucker entstehe, ist Lippmann der Ansicht, dafs dieselbe bereits in den Rüben vorkomme [3]).

A. Morgen [4]) berichtete über die *stickstoffhaltigen Verbindungen* der *frischen* und *eingesäuerten Diffusionsrückstände* und *Rübenblätter*, sowie über den *Säuregehalt* dieser Futtermittel. Danach ist der Stickstoff der frischen Diffusionsrückstände ausschliefslich in Form von Eiweifs vorhanden, während gesäuerte Rückstände bereits 8,8 Proc. des Gesammtstickstoffes an Nichteiweifsstoffen enthalten. Während ferner die frischen Rückstände nur minimale Mengen von Säuren einschliefsen, beträgt die Menge der Säuren in eingesäuerten Rückständen etwa den fünften Theil der Trockensubstanz. Es findet also bei der Aufbewahrung der Diffusionsrückstände nach dem bisher üblichen Verfahren des Einmietens eine grofse Schädigung durch Verluste an Nährstoffen statt.

Derselbe [5]) berichtete über die *Verdaulichkeit* der *stickstoffhaltigen Bestandtheile* der frischen, der getrockneten und der eingesäuerten *Diffusionsrückstände*, sowie einiger anderer Futtermittel. Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Rückstände sind, entgegen früheren Annahmen, nicht vollständig verdaulich, sondern es ist $^1/_5$ bis $^1/_4$ derselben in unverdaulichem Zustande vorhanden. Das Trocknen der frischen Diffusionsrückstände bei

---

[1]) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 203 (Ausz.). — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2757. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 109 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 308. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 109 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 628 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 313.

mäfsig hoher Temperatur beeinträchtigt ihre Verdaulichkeit in keiner Weise, dagegen wird letztere entschieden herabgesetzt, wenn das Trocknen bei einer Temperatur von 125 bis 130° vorgenommen wird. Auch durch den Säuerungsprocefs in Mieten oder Silo's wird die Verdaulichkeit dieser Futtermittel nicht beeinträchtigt.

In der Zeitschrift für angewandte Chemie [1]) wurden die *Herstellungskosten des Zuckers* in einer Fabrik angegeben, welche bei einer Verarbeitung von 500000 Hektokilogramm Rüben 10,5 Proc. erstes Product und 1,2 Proc. Nachproducte erhielt. Danach gehen an jedem Hektokilogramm Zucker rund 20 Pfg. verloren.

T. L. Phipson [2]) hat gelegentlich eines Vergiftungsfalles gefunden, dafs der verwendete *Colonialzucker* von gelber Farbe neben etwas Glycose und 2,7 Proc. Asche (aus Kalk, Eisenoxyd und Kalkphosphat bestehend) auch 0,04 Proc. *Zinnoxyd* enthielt. Auf Grund der neueren Arbeiten über die Schädlichkeit der fortgesetzten Aufnahme kleiner Mengen von Zinn hielt Er jetzt, entgegen Seiner früheren Angabe, den Zusatz geringer Mengen von Zinnchlorid zum Gelbfärben des Zuckers für nachtheilig.

Van Hamel Roos [3]) hat im *gefärbten Zuckerwerk Bleichromat* gefunden. Dieser Farbstoff, sowie Gummigutt, scheint für die Bäckerei in Holland eine grofse Verbreitung gefunden zu haben.

Nach A. Herzfeld [4]) hat sich das von Lippmann [5]) angegebene Verfahren der *Invertzuckerfabrikation* durch Invertirung mit Kohlensäure in der Praxis nicht bewährt. Die auf Seine Veranlassung von Tummeley und Vier ausgeführten Versuche haben ergeben, dafs die Inversion mit Kohlensäure auch unter sehr starkem Drucke bei 100° nur eine unvollständige ist. Hingegen lieferten die Versuche mit schwefliger Säure bessere Resultate. Am geeignetsten erscheint es, eine ungefähr 30procen-

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 148 (Ausz.). — [2]) Chem. News 59, 255; Monit. scientif. [4] 3, 1138. — [3]) Chem. Centr. 1889b, 982 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 827 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1880, 1021.

tige Zuckerlösung mit einprocentiger Säure bei 100° im geschlossenen Gefäfse während einer Viertelstunde zu invertiren, durch Kochen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck die schweflige Säure zu entfernen und dann in dem Producte so viel Zucker durch Einwurf zu lösen, bis die gewünschte Concentration erreicht ist. Durch Zusatz von etwas weinsaurem Natron nimmt man die minimale Menge freier Schwefelsäure weg. — E. Tummeley und O. Vier[1]) theilten dann in ausführlicher Weise die Versuche zur *Darstellung* von *Invertzucker* durch Kohlensäure oder schweflige Säure unter Druck mit.

E. O. v. Lippmann[2]) liefs durch Emmrich ein *Dextrose-Nachproduct* aus einer Fabrik untersuchen, welche nach dem Verfahren von Cords-Virneisel[3]) arbeitet. Dieses Nachproduct bestand aus röthlichen, durchscheinenden, festen Stücken von grofser Härte und Beständigkeit, welche aus zahlreichen, mehr oder minder ausgebildeten, dicht verwachsenen Krystallen (ähnlich den Kandiskrusten) von bedeutender Gröfse bestanden. Die Analyse ergab: 4,75 Proc. Wasser, 91,84 Proc. Traubenzucker (Glycoseanhydrid) durch Polarisation (92,20 Proc. mittelst Fehling'scher Lösung, 92,74 Proc. durch Vergährung), 0,219 Proc. Asche und 3,191 Proc. Nichtzucker; der Reinheitsquotient betrug 96,44.

A. Seyberlich[4]) besprach die *Verwendbarkeit des reinen Traubenzuckers* (wasserfrei und wasserhaltig) und seine *fabriksmäfsige Herstellung*. Er verwendete mit Vortheil zur Verzuckerung der Stärke die Salpetersäure.

J. Grafs, G. C. Heilemann und O. Ohme[5]) empfahlen bei der *Glycosegewinnung*, die mit Salpetersäure verzuckerte Lösung mit Calciumdisulfid zu versetzen und nach dem Aufkochen mit Soda zu neutralisiren. Das Product soll dann weder Dextrin noch andere Unreinigkeiten enthalten.

E. Bauer[6]) hat Versuche über die *Verzuckerung* von *Stärke*

---

1) Chem. Centr. 1889b, 827 (Ausz.). — 2) Chem. Zeitg. 1889, 1474. — 3) JB. f. 1887, 2661. — 4) Chem. Centr. 1889a, 331 (Ausz.). — 5) Chem. Soc. Ind. J. 8, 207 (Engl. Pat. 13 534). — 6) Chem. Centr. 1889b, 828 (Ausz.).

mit Salzsäure [1]) ausgeführt. Man erhält danach die übereinstimmendsten Zahlen durch dreistündiges Erhitzen mit 20 ccm Salzsäure und Reduction über freier Flamme, oder durch zweistündiges Erhitzen mit 20 ccm Salzsäure [2]) und Reduction im Wasserbade. Mit 0,5 procentiger Salzsäure unter Hochdruck wurde das Maximum der Zuckerbildung erreicht, wenn man die Stärke zwei Stunden lang bei 120° erhitzte, doch trat dann schon Gelbfärbung ein.

Einer Reihe von Artikeln in Dinglers' Journal über Fortschritte und Neuerungen auf dem Gebiete der *Fabrikation von Stärke*, *Dextrin*, *Traubenzucker* und verwandten Producten [3]) konnte Nachstehendes entnommen werden. Saare empfahl die Verwerthung der *Pülpe der Kartoffelstärkefabrikation* als Brennmaterial. — Bröfsler untersuchte *Einweichwässer* und *Weizentreber* der *Weizenstärkefabrikation*; Weizentreber wurden auch von der landwirthschaftlichen chemischen Versuchsstation in Wien und von R. Schütze analysirt. — J. C. Schumann schlug zur Verarbeitung von Mais auf *Maisstärke* vor, denselben kurze Zeit zu dämpfen, dann mit Desintegratoren Schale und Keim zu entfernen, die erhaltenen Schrote einzuweichen und zu einer feinen Milch zu vermahlen. — Derselbe stellte auch *Maisschrote* zu Futterzwecken dar, indem Er Mais in warmem Wasser so lange weichen liefs, bis die Körner genügend vollgesogen waren, worauf der Mais getrocknet und gemahlen wurde. — F. Dorsey schlug zur *Conservirung von Maismehl* vor, dasselbe einem sehr hohen Drucke (bis 5000 Pfund) auszusetzen. — *Topinambur* hatte nach Petermann-Gembloux folgende Zusammensetzung: 77,68 Wasser, 14,33 in Zucker überführbare Kohlenhydrate, 5,37 andere Kohlenhydrate, 0,18 Fett, 1,35 Rohproteïn, 1,10 Asche, 0,22 Gesammtstickstoff und 0,79 eigentliche Eiweifskörper. — Champy behandelte die zerkleinerte *Topinamburknolle* oder deren Saft in einer Batterie von heizbaren und unter einander communicirenden Gefäfsen bei Siedhitze mit gasförmiger schwefliger Säure. —

---

[1]) JB. f. 1884, 1407. — [2]) Auf wie viel Zucker? [*F.*]. — [3]) Dingl. pol. J. 271, 133, 185, 512; 272, 522; 274, 328.

A. Brunn liefs sich ein Verfahren zur Gewinnung von *Maltosekörpern* patentiren, unter gleichzeitiger Herstellung von *Peptonpräparaten*, mit Hülfe des bei der Teiggährung sich bildenden Fermentes. — L. Liebermann hat in den Excrementen einer Blattlaus (Schizoneura languinosa) einen neuen *gummiartigen Stoff* gefunden, welcher die Eigenschaften der Gummiarten zeigt und 45,2 Proc. Kohlenstoff, 7,15 Proc. Wasserstoff nebst 47,65 Proc. Sauerstoff enthielt. — Saare hielt einen interessanten Vortrag über Qualitätsunterschiede der *feuchten Stärke* in praktischer und chemischer Hinsicht, sowie die Ursachen ihrer Entstehung. — R. Stoltenhoff[1]) gab ein neues *Quellverfahren* bei der Herstellung von *Stärke aus Körnerfrüchten*, insbesondere *Reis*, an; dasselbe besteht in der Behandlung der Reis- oder Fruchtkörner mit Natronlauge nach dem Principe des Gegenstromes in luftleeren Gefäfsen. — Nach P. Degener[2]) geschieht die Verzuckerung von Stärke zu *Maltosedextrin* mit Vortheil in der Weise, dafs man dieselbe mit einer mehr oder weniger concentrirten Lösung bereits verzuckerter Stärke (und nicht mit Wasser) verkleistert und hiernach durch Malz oder Malzaufgufs verzuckert.

H. Wiegand[3]) empfahl zur *Gewinnung von Stärke* in grofsen Strahlen, dem Stärkegut vor dem Trocknen gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe (wie das sogenannte coal oil) beizumischen, welche einen mittleren Siedepunkt von 100° besitzen. Dadurch soll die Stärke vor Gährungen geschützt werden. Die Kohlenwasserstoffe verflüchtigen sich beim Trocknen vollständig.

Aus einer Reihe von Aufsätzen in Dingler's Journal[4]) über *Fortschritte in der Spiritusfabrikation* konnte Nachstehendes entnommen werden. F. Schirmer, L. Andrieux und J. J. Peyrusson berichteten über die Cultur und Verarbeitung von *Topinambur zur Spiritusfabrikation*. — L. Just machte auf einen neuen *Schädling an Kartoffeln* (die Larven eines Schnellkäfers, Corymbites aeneus L.) aufmerksam und Gannersdorfer beob-

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 147 (D. R.-P. 46618). — 2) D. R.-P. 46110. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 148 (Am. Pat. 392389). — 4) Dingl. pol. J. 271, 278, 329, 363, 416; 272, 29, 86; 273, 229, 285, 320, 368, 463.

achtete auf Kartoffeln als Schädling den Kleekugelkäfer (Epilachna globosa). — S. Kaczander hat bei vergleichenden exacten Versuchen eine sehr günstige Wirkung des *Hafermalzes* beobachtet [1]). — E. Brauer erhielt mit *Hafermalz* ebenfalls gute Resultate. — Nach G. Francke ist das *Grünmalz* auch in der *Hefefabrikation* vorzuziehen. — Hesse hat gefunden, dafs es möglich sei, bei Herstellung stark *concentrirter Maischen* mit Malzersparung zu arbeiten. — E. Bauer, C. Kruis und R. Jahn haben ein Verfahren zur *Herstellung vergährbarer Maischen* bei Umwandlung von Stärke mittelst einer Mineralsäure angegeben. Danach wird nach der Verzuckerung ein Zusatz von so viel Alkalien oder alkalischen Erden gegeben, dafs die heifse Maische eine Alkalinität von 2 Vol.-Proc. Normallauge erhält; nach dem Filtriren wird die Würze mit etwa 3 Vol.-Proc. Salzsäure zu dem Zwecke versetzt, die bei der Verzuckerung mit Mineralsäure gebildeten gährungshemmenden Substanzen unschädlich zu machen. — Wittelshöfer empfahl die gleichzeitige Verarbeitung stärkereicher und stärkearmer Kartoffeln zur Erzielung *concentrirterer Maischen*. — Hesse hält für die Hauptgährung von *Dickmaischen* 28,8 bis 29,4° als die geeignetste Temperatur. — Schohe empfahl zur Herstellung von *Dünnmaischen* für die Prefshefefabrikation, dem Roggenschrote einen Theil der Stärke durch Aussichten zu entziehen. — G. Mischke hielt auf Grund Seiner Beobachtungen die Temperatur von 70° als die beste *Maischtemperatur*. — M. Letzring theilte Seine Erfahrungen über *Vergährung von Dickmaischen* mit. — R. Hesse gab ein Verfahren zur *Vergährung von Maischen* unter Anwendung beweglicher Wärm- und Kühlschlangen an. — Duvin hat gefunden, dafs jeder Ueberschufs an *Kohlensäure* der *Gährung* schädlich sei. — Zur Beseitigung der *Schaumgährung* empfahl Hornig während des Ausblasens der Kartoffeln, und zwar vor dem Zugeben der gröfseren Malzmenge, der Maische bei 50° eine kleine Quantität mineralischen Schmieröles in dem Vormaischbottich hinzuzufügen. — Christek empfahl als Mittel gegen *Schaumgährung* das Ueber-

---

1) Vgl. Morawski und Glaeser, JB. f. 1888, 2807 f.

streuen des schäumenden Bottichs mit einem Gemische von 10 kg geschrotenem Hafermalz und 0,5 kg mit Wasser verdünnter Schwefelsäure. — C. Hesse hat durch Versuche festzustellen gesucht, welche Vortheile das *Anwärmen* des *Hefegutes* auf 75° gewährt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Das Anwärmen der Hefe auf 75° hat keinen nennenswerthen Einflufs auf die Verzögerung der Säuerung des Hefegutes. 2. Die Zuckerbildung ist nach spätestens zwei Stunden im Hefegute bereits so weit vorgeschritten, dafs dasselbe ohne Bedenken auf 75° angewärmt werden kann. 3. Bessere Resultate werden durch Anwärmen auf 75° nicht erzielt, wenn a) das Material zum Einmaischen des Hefegutes von gesunder Beschaffenheit ist und b) das Abkühlen des Hefegutes durch Anwärmen auf 62,5° derart zurückgehalten wird, dafs bei Einsetzung der Kühler noch mindestens 50° sind und wenn überhaupt dafür gesorgt wird, dafs niemals die Temperatur unter 50° fällt. 4. Ein entschiedener Vortheil scheint durch das Anwärmen des Hefegutes auf 75° einzutreten, wenn schlechtes Material zur Bereitung der Hefe verwendet wurde. — Böhme beschrieb ein *Hefeverfahren* mit kurzer Säuerung. — Franke erörterte die Frage: Wann ist die *Hefe* reif? — Windisch besprach die Versuche von J. Archleb über den Einflufs der *Concentration der Nährflüssigkeiten* auf die Vermehrung der *Alkoholfermente* und den *Vergährungsgrad*. — O. Reinke untersuchte die *Conservirung von Hefen*. — Aus Anlafs von vorgekommenen Vergiftungserscheinungen rieth die Zeitschrift für Spiritusindustrie zur Vorsicht bei der *Verfütterung von Kunstschlempe*. — W. Christek hat beobachtet, dafs bei Verarbeitung stärkearmer Kartoffeln mit 14 bis 16 Proc. Stärke die *Schlempemauke* nicht auftrat. — In der Zeitschrift für Spiritusindustrie wurden die in der Sitzung des Bundesrathes vom 21. Juni 1888 gefafsten Beschlüsse bezüglich der steuerfreien *Verwendung des Spiritus* zu gewerblichen Zwecken mitgetheilt. — M. Jodelbauer hat umfangreiche Versuche über die Anwendbarkeit der *alkoholischen Gährung zur Zuckerbestimmung* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Producte der alkoholischen Gährung sind unter gewissen

Bedingungen constant. 2. Diese Bedingungen sind: a) die Anwendung einer kräftig entwickelten Hefe, die einem in Gährung begriffenen Substrat entnommen ist; b) das Einhalten eines gewissen Verhältnisses vom Hefezusatze zur angewandten Zuckermenge (nicht über 50 Proc. Hefe bezogen auf die Zuckermenge); c) der Abschlufs von freiem Sauerstoff; d) die Anwendung einer geeigneten Nährflüssigkeit. 3. Die günstigste Temperatur für den Verlauf der Gährung ist 34°. 4. Als günstigste Concentration mufs eine solche von 8 Proc. bezeichnet werden. 5. Von den bei der alkoholischen Gährung entstehenden Producten ist die *Kohlensäure* am leichtesten und genauesten bestimmbar. 6. Der *Rohrzucker* und die wasserfreie *Maltose* liefern durch Vergährung 49,04, die *Dextrose* 46,54 Proc. Kohlensäure. 7. Die Gährdauer ist wesentlich abhängig von der zur Vergährung gelangenden Zuckerart; der Rohrzucker bedarf der doppelten Zeit wie Dextrose und Maltose. — F. Volkner und W. Virtue haben ein Verfahren zur *biologischen Prüfung des Malzes* angegeben, wonach man die Malzmaische in einem sterilisirten Gefäfse unter Einhaltung bestimmter Temperatur, Zeitdauer und Concentration stehen läfst und beobachtet, ob dieselbe sich trübt oder Gase entwickelt. Zur Controle dient eine mikroskopische Prüfung. — P. Lindner veröffentlichte beachtenswerthe Rathschläge zur *mikroskopischen Untersuchung der Hefe*. — H. Hesse beschrieb einen *Dampfdestillationsapparat* für die Untersuchung von *Maische* und Schlempe. — Ordonneau hat einen *Vorlauf von Melassespiritus* (durch Vergährung von Melasse mit Bierhefe gewonnen) untersucht und in demselben Acetaldehyd, Ameisensäureäther, Isobutyraldehyd, Essigsäureäther, Isovaler-, Valeraldehyd und einen Körper von knoblauchartigem Geruch gefunden. — C. J. Lintner hielt einen Vortrag über *Stärke und Diastase*. — E. C. Hansen veröffentlichte Untersuchungen über die *Physiologie und die Morphologie* der *alkoholischen Fermente*. — M. Nencki schrieb einen Aufsatz über die *Anaërobiose* und die *Gährungen*. — Chapmann hat gefunden, dafs die Menge *Zucker*, welche *aus stärkefreier Hefe* durch Einwirkung von Salzsäure (aus der Hefecellulose) erhalten wird, abhängig ist von der Concentration der Salzsäure. — Zum *Imprägniren*

von Spiritus- oder Bierfässern wurde in der Zeitschrift für Spiritusindustrie das Paraffin oder Ceresin empfohlen. — W. Gerdes liefs sich ein Verfahren zur *Abscheidung von Hopfenharz* und verharztem Hopfenöl bei der Darstellung von Spiritus aus Brauereiabfällen patentiren. Danach geschieht die Abscheidung von Hopfenharz aus der Maische durch Abkühlen auf 5 bis 6° während der letzten sechsstündigen Dauer der Gährung und durch Entfernen der sich hierdurch bildenden Decke; die Abscheidung von verharztem Hopfenöle aus dem rectificirten, etwa 85grädigen Destillate geschieht durch Versetzen desselben mit Wasser, Abkühlen auf 1° und Filtriren. — W. Lange hat gefunden, dafs man dem *denaturirten Spiritus* das *Pyridin* mit gepulvertem Chlorzink als Zinkchlorid-Pyridin entziehen kann und W. Kirchmann gelang dasselbe unter Anwendung von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure (als Pyridinalaun). — J. Kühn beobachtete eine neue *Kartoffelkrankheit*, die *Wurmfäule*. — Sorauer besprach die *Stengelfäule* der *Kartoffeln*. — W. Paulsen berichtete über Anbauversuche mit *neuen Kartoffelsorten*. — Ueber die *Verwendung kranker* oder *angefaulter Kartoffeln* berichtete die Zeitschrift des landwirthschaftlichen Centralvereins der Provinz Sachsen. — Christek besprach die Verarbeitung von mit Rauch geschwängerten *Kartoffeln*. — K. Kruis beschrieb das *Zubrennen von Melasse* zu *Kartoffel- und Getreidemaischen* mit besonderer Berücksichtigung für die landwirthschaftlichen Zwecke der Brennereien Oesterreichs. — A. Woitschach empfahl *Futtermehl als Zumaischmaterial*. — R. Heinzelmann theilte einige Beobachtungen über die Verwendung von *Weizen* und *Weizenmalz zur Spiritusfabrikation* mit. — Zur Verhütung der *Schaumgährung* hat Christek den Zusatz von 1 kg zu Häcksel zerschnittenen Rapsschoten auf 100 kg Kartoffeln in Vorschlag gebracht. — In der Zeitschrift für Spiritusindustrie wurde zur *Conservirung der Hefe* das Glycerin empfohlen. — W. Keller schrieb eine Abhandlung über *Hefe*. — Zur *Reinigung von Spiritus* empfahl L. Godefroy die Behandlung desselben mit Chlorkalk und mit Kupfer überzogenem Zinkstaub. — Ein *Reinigungsverfahren für Spiritus* von J. F. Höper bestand in der Filtration

des Spiritus über ein Gemisch von vegetabilischer Kohle und dem zerkleinerten Glühproduct aus Manganoxyden, Alkalien und Aetzkalk. — J. Bauer schrieb einen Aufsatz über *Schlempemauke.* — Im kaiserlichen Gesundheitsamte in Berlin sind die *Methoden zur Fuselölbestimmung* einer eingehenden Prüfung unterzogen worden, worüber Sell in einer umfangreichen Abhandlung Bericht erstattete. — Zum Nachweise von *Aldehyden* und *Ketonen im Spiritus* empfahlen U. Gayon und G. Dupetit durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung, welche durch Aldehyde oder Ketone wieder roth gefärbt wird. — In der österreichisch-ungarischen Brennerzeitung wurde auf die Unzuverlässigkeit der *Inversionsmethode* unter Anwendung der Clerget'schen [1]) Formel hingewiesen, und empfohlen, die *Raffinose* [2]) entweder ganz unberücksichtigt zu lassen oder aber zur Untersuchung der Melasse die Inversionsmethode von Creydt [3]) anzuwenden, unter Zugrundelegung der folgenden Formeln:

$$\text{I. } Z = \frac{C - 0{,}493\,A}{0{,}887} \text{ und II. } R = \frac{A - Z}{1{,}57},$$

in welchen A die directe Polarisation, B die Polarisation bei 20° nach der Inversion, C die Differenz beider Bestimmungen, Z den Rohrzucker und R die Raffinose bedeutet. — Strafsmann hielt auf der 61. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Köln einen Vortrag über die *Schädlichkeit des Fuselöles*, beziehungsweise des *Amylalkohols* im *Trinkbranntwein.* — Zur *Untersuchung natürlicher Branntweine* empfahl H. Roques die Bestimmung des Alkohols, des Extractes, der Acidität und des Furfurols, sowie die Prüfung der einzelnen Fractionen mit Rosanilindisulfit, Anilinacetat, Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und ammoniakalischem Silbernitrat. — C. J. Lintner hat gefunden, dafs im *Weizen* ein *diastatisches Ferment* vorkomme, welches gleich der Malzdiastase Stärke in Maltose umwandelt. — H. Liffmann und W. Beam fanden die Salicylsäure und das Saccharin [4]) ungeeignet zur *Conservirung der Diastase*; Borsäure

---

1) Vgl. die JB. f. 1888, 2582 erwähnten Citate. — 2) JB. f. 1885, 1750 f., 2147 f. — 3) JB. f. 1886, 1973 f. — 4) JB. f. 1885, 2098, 2099.

und saures schwefelsaures Natron scheinen eine geringe verzögernde Wirkung auf die Diastase auszuüben. — Zur *Darstellung von Dextrin* empfahl Ljubawin 400 g Kartoffelstärke mit 200 ccm Wasser und 5 g Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht gut zu vermischen, trocknen zu lassen und nunmehr das Gemisch erst auf dem Wasserbade, dann $1^1/_2$ Stunden bei 110° zu erhitzen. — Ein Verfahren zur *Gewinnung von Dextrin* von A. Schumann besteht in der Behandlung der in der Kälte mit 1 Proc. Säure aufgeschlossenen, dann entsäuerten Stärke mit schwefliger Säure unter Druck. — W. Johannsen führte eine Untersuchung über das *Gluteïn (Kleber)* und seine Gegenwart im Getreidekorn aus. — v. Eckenbrecher berichtete über die Resultate der *Anbauversuche* der deutschen *Kartoffel*culturstation im Jahre 1888, F. Heine über vergleichende *Anbauversuche* mit verschiedenen *Kartoffelspielarten* und W. Paulsen über Seine *Pflanzmethoden der Kartoffeln.* — G. Heinzelmann machte eine Mittheilung über das Verarbeiten von im Herbste *eingefrorenen Kartoffeln* im Frühjahre. — J. Hanamann[1]) veröffentlichte Untersuchungen über das Verhältnifs zwischen *Proteïnkörpern* und *Amiden* in einigen aus böhmischen *Gerstenmalzen* bereiteten Auszügen. Danach entsprach die Menge des löslichen Stickstoffes in den verschiedenen Malzsorten nicht dem Gesammtstickstoff des Malzes. Das Verhältnifs des Proteïn- und Pepton-Stickstoffes einerseits zum Amidstickstoff, andererseits im löslichen Stickstoff war ein sehr verschiedenes. Durch längeres Wachsen des Malzes erfährt der Amidstickstoff eine Zunahme. — J. E. Brauer konnte durch Versuche die Frage, wie viel Grünmalz zur *Umwandlung* einer bestimmten Menge *Stärke in Maltose und Dextrin* erforderlich sei, dahin beantworten, dafs mindestens 1,5 kg Malzkorn, entsprechend 2,25 kg Malz auf 50 kg Kartoffeln verwendet werden müssen. — Hesse fand die Vermuthung, dafs die *Schaumgährung* verschiedene Ursachen haben kann, bestätigt. — W. Mann empfahl zur Verhütung der *Schaumgährung* ein längeres Dämpfen und Abtödten des Milchsäure-

[1]) Biederm. Centr. 18, 385.

fermentes nach dem Säuern der Hefe. — J. Krieser schrieb einen Aufsatz über *Milchsäure* und Reinlichkeit bei der *Gährung.* — Ueber die Bereitung verschiedener *Hefearten* schrieb W. Keller. — J. E. Brauer und auch A. Schneider berichteten über *Hefeverfahren* mit kurzer Säuerungszeit. — Nach einem Patente[1]) der Société française des alcools purs in Paris sollen *Rohalkohole* mit Hülfe von Alkalidisulfiten, allein oder im Gemenge mit neutralen Alkalisulfiten, von Aldehyden und Ketonen *gereinigt* werden. — Märcker berichtete in der Generalversammlung des Vereins deutscher Spiritusfabrikanten über *Fütterungsversuche* und über die beste Verwerthung wasserreicher Futtermittel, insbesondere der *Schlempe* der Kartoffelspiritus- und Kornbranntweinbrennereien. — Schulze machte auf eine öfters vorkommende *Verfälschung* der *getrockneten Schlempe* durch Reishülsen aufmerksam. — Weiske hat durch Versuche ermittelt, dafs *flüchtige Fettsäuren der Futtermittel* nicht in die *Milch* übergehen. — K. Windisch gab eine Zusammenstellung und kritische Besprechung der zahlreichen, zum Nachweise und zur *Bestimmung des Fuselöles im Trinkbranntwein* in Vorschlag gebrachten Methoden. — C. J. Lintner hat Untersuchungen über das Verhalten der Stärke beim Erhitzen mit Wasser und über die *Kleisterbildung* einiger *Stärkesorten* ausgeführt. Danach verkleistern:

Kartoffel	bei 65°	Reis	bei 80°
Gerste	„ 80°	Mais	„ 75°
Hafer	„ 85°	Luftmalz	„ 85°
Roggen	„ 80°	Darrmalz	„ 80°
Weizen	„ 80°		

W. Palladin kam auf Grund eigener und fremder Untersuchungen zu dem Schlusse, dafs aufser durch den Assimilationsprocefs auch durch *unvollständige Oxydation der Eiweifskörper* in der Pflanze *Kohlenhydrate* gebildet werden. — E. Salkowski hat gefunden, dafs beim Aufbewahren der *Hefe in Chloroformwasser* keine Selbstgährung stattfindet, dagegen eine Reihe anderer Pro-

[1] D. R.-P. 46627; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 206 (Patent).

cesse vor sich gehen, nämlich die Bildung von Zucker, Leucin und Tyrosin, sowie die Spaltung von Nucleïn. Bei sterilisirter Hefe tritt unter diesen Umständen bloſs die Zersetzung der Nucleïne in untergeordnetem Maſse ein. Diese Processe sind wahrscheinlich durch lösliche Fermente, Enzyme, bedingt. — J. de Bey. Peilhade fand in der *Hefe* und in verschiedenen Thier- oder Pflanzentheilen durch Extraction mit Methylalkohol eine reducirende Substanz, die Schwefel in Schwefelwasserstoff umzuwandeln im Stande war und deshalb „*Philothion*" genannt wurde. Grieſsmayer hielt diese Substanz für *Diamid* oder *Hydrazin* [1]. — Nach O. E. Nykander sollen *Malz*, wie auch *Speichel* zwei *Fermente* enthalten. — K. Kruis empfahl die Ausführung der Jodprobe unmittelbar nach dem Ausblasen der *Maische*. — Stone und Tollens haben *Gährversuche* mit verschiedenen *Zuckerarten* ausgeführt. Danach können die letzteren gemäſs ihrer gröſseren oder geringeren Gährungsfähigkeit in folgende Reihe gebracht werden: Dextrose, Lävulose, Galactose, Sorbose (Arabinose, Milchzucker). — Zur Beseitigung des *üblen Geruches von Spiritus* aus angefaulten Kartoffeln wurde in der Zeitschrift für Spiritusindustrie die Filtration durch Kiesfilter empfohlen. — In derselben Zeitschrift wurde auch eine Zusammenstellung über den *Fuselölgehalt der Branntweine* auf Grund der im Reichsgesundheitsamte ausgeführten Untersuchungen mitgetheilt. — Buchner fand durch Seine Versuche über das Vorkommen von *Bacterien* im *normalen Pflanzengewebe* die Beobachtungen Bernheim's [2] nicht bestätigt. Er konnte niemals in gesunden Pflanzengeweben Bacterien auffinden. — A. Stift fand entgegen den Beobachtungen von Bruylants [3], daſs das *Saccharin* [4] sowohl die *Pepsin*- wie die *Pankreasverdauung* und ebenso die *diastatische Wirkung* nicht unerheblich hindert. — Zum *Nachweise von Säuren und Alkalien* wurde in der Zeitschrift für Spiritus- und Preſshefeindustrie ein mit wässerigem Auszug von frischer *Iris versicolor* getränktes Papier empfohlen, welches

[1]) JB. f. 1888, 1733 f. — [2]) Dingl. pol. J. 272, 89. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 2757. — [4]) JB. f. 1885, 2098 f.

durch Säuren magentaroth, durch Alkalien grün gefärbt wird. — W. Zopf beobachtete eine *Oxalsäuregährung* an Stelle von Alkoholgährung bei einem typischen endosporen Saccharomyceten. — G. Marpmann prüfte die *antiseptischen Eigenschaften des Hydroxylamins* und fand, dafs diese Substanz eines der stärksten Pilzgifte ist.

C. Schmidt[1]) hat ein neues Verfahren zur *Reinigung* und *Gewinnung* eines *hochprocentigen Weingeistes ohne Destillation* angegeben. Er combinirte die Verfahren von Traube-Bodländer[2]) und von Bang-Ruffin[3]) in folgender Weise: Man setzt einem 30 grädigen Alkohol so viel Potasche hinzu, dafs die Schichtenbildung eben vermieden wird, und behandelt die Lösung dann mit Petroleumäther, durch welchen das Fuselöl dem Alkohol vollständig entzogen wird, wenn man auf 300 ccm des genannten Alkohols 600 ccm Petroleumäther anwendet. Nach dem Entfernen der Petroleumätherschicht bringt man zu dem Alkohol weitere Mengen Potasche, so dafs sich nunmehr eine Schicht mit 94 grädigem Alkohol bildet. Letztere hebt man ab und neutralisirt sie mit Schwefelsäure, worauf nach dem Decantiren reiner 94 procentiger Alkohol zurückbleibt. Der Petroleumäther wird erst durch kaltes Wasser, dann durch Wasser von 50 bis 60° und schliefslich durch 50- bis 60 procentigen Alkohol geleitet, um dann wieder benutzt zu werden. Die Fuselöle bleiben im warmen Wasser, während der verdünnte Alkohol die aromatischen Substanzen zurückhält.

E. Maubré[4]) beschrieb ein Verfahren zur Gewinnung von *Alkohol* aus *stärke*mehlhaltigen Substanzen, wobei die Verzuckerung durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure bewerkstelligt wird. Bei der Vergährung wird Weinstein und Kaliumphosphat, für etwaige Essiggewinnung Erdalkaliphosphat zugesetzt.

L. Nauclin[5]) schrieb eine Prioritäts-Reclamation[6]) und

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 951 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2807. — [3]) JB. f. 1887, 2634. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 300 (Engl. Pat. 3510). — [5]) Monit. scientif. [4] 3, 40; Bull. soc. chim. [2] 51, 16. — [6]) Vgl. JB. f. 1882, 1445; f. 1883, 1737.

Kritik zu dem Verfahren der *Reinigung von Alkoholen durch Hydrogenisation* von Godefroy [1]).

Godefroy [2]) bemerkte zu der vorstehenden Arbeit von M. L. Nauclin, dafs Dessen Verfahren [3]) wesentlich von Seinem [4]) verschieden sei, indem ersteres als elektrolytischer Procefs, letzteres dagegen als chemischer Vorgang gelten müsse.

L. Liebermann [5]) hat das *Spiritusraffinationsverfahren* von Bang und Ruffin [6]) einer kritischen Besprechung nebst Untersuchung unterzogen und ist zu der Ueberzeugung gelangt, dafs dieses Verfahren vielleicht die Keime einer brauchbaren Methode enthalte und auch schon jetzt zur Verbesserung besonders schlecht riechender Spiritussorten verwendet werden könne, dafs es aber in seiner gegenwärtigen Gestalt die Bedingung, den Spiritus von Aldehyden und Fuselölen gänzlich zu befreien, nur unvollkommen erfülle.

W. S. Squire [7]) besprach das Verfahren der *Reinigung von Alkohol* mittelst Kohlenwasserstoffen von Bang und Ruffin [8]) und fand, dafs durch dasselbe wohl Bestandtheile des Nachlaufes, jedoch nicht die im Vorlaufe enthaltenen Aldehyde entfernt werden, weil letztere in verdünntem Alkohol leichter löslich sind als in Kohlenwasserstoffen. Bang und Ruffin haben auch Ihr Verfahren nunmehr dahin abgeändert, dafs Sie die Aldehyde durch Destillation von Alkohol trennen.

J. Traube [9]) beschrieb in ausführlicher Weise Sein *Reinigungsverfahren für Rohspiritus und Branntwein* [10]), sowie die praktische Durchführung desselben. — Derselbe [11]) hat sich auch durch Destillationsversuche mit nach Seinem Verfahren gereinigtem Spiritus von der Güte dieses Verfahrens überzeugt.

L. Schärtler [12]) schlug zur *Spiritusveredlung* für die Zwecke der Parfümerie, die Erzeugung von Franzbranntwein, Mund-

---

1) JB. f. 1887, 2633. — 2) Bull. soc. chim. [2] 51, 20. — 3) JB. f. 1882, 1445; f. 1883, 1737. — 4) JB. f. 1887, 2633. — 5) Chem. Zeitg. 1889, 829, 870, 889. — 6) JB. f. 1887, 2634. — 7) Chem. Soc. Ind. J. 8, 441. — 8) JB. f. 1887, 2634. — 9) Chem. Centr. 1889b, 829 (Ausz.). — 10) JB. f. 1888, 2807. — 11) Chem. Centr. 1889b, 830 (Ausz.). — 12) Daselbst, S. 1005 (Ausz.).

wässern u. s. w. vor, dem gereinigten Spiritus die letzten Spuren von Fuselöl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu benehmen; der Alkohol enthält dann Spuren von Amylvalerat.

E. Sorel [1]) unterzog in einem Aufsatze die *Rectification des Alkohols* in den Colonnenapparaten einer kritischen Besprechung.

K. Huber [2]) hat zur *Controle des Destillationsbetriebes* den Dampf- und Kühlwasserverbrauch eines *Spiritus*destillirapparates bestimmt und gefunden, dafs ein solcher Apparat bei stündlicher Entgeistung von 4000 Litern Maische und Production von 263 kg Spiritus von 94 Proc. an Wasser 8244 kg und an Dampf 1176 kg verbraucht, sowie 124 kg Lutterwasser und 4913 kg Schlempe liefert.

J. Schenkel [3]) hat gefunden, dafs die von verschiedenen Seiten laut gewordenen Klagen über den Angriff von *Metallen* (Messing, Kupfer, Zinn) durch *denaturirten Spiritus* nicht in den Eigenschaften der Denaturirungsmittel (Pyridin und Holzgeist), sondern in dem von den Händlern erfolgenden Zusatz von Säuren und ätherischen Oelen begründet erscheinen. Dieser Zusatz ist jedoch auf Grund des Beschlusses des Bundesrathes vom 21. Juni 1888 verboten worden.

A. W. von Hofmann, G. Krämer und L. Löwenberg [4]) haben in Anbetracht der vielen Beschwerden, die die Einführung des *denaturirten Spiritus* veranlafst hatte, und bei den vielen Vorschlägen, welche alle Uebelstände des letzteren beseitigen sollten, die Gesichtspunkte dargelegt, welche für die Auswahl von Mitteln zur Denaturirung von Spiritus mafsgebend sein müssen, um daraus die Erwägungen abzuleiten, welche den erlassenen Vorschriften zu Grunde liegen.

Ch. Girard und X. Rocques [5]) haben gefunden, dafs beim Erhitzen von *m-Phenylendiaminchlorhydrat* mit *Aldehyd* enthaltendem Alkohol am Rückflufskühler eine gelbe Färbung der Flüssigkeit entsteht, welche durch Umschütteln der Flüssigkeit an Intensität zunimmt und wobei eine lebhafte grüne Fluorescenz auftritt.

---

[1]) Compt. rend. 108, 1128, 1204, 1317. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 224 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 66. — [4]) Chem. Centr. 1889 a, 851 (Ausz). — [5]) Bull. soc. chim. [3] 1, 85.

Sie benutzten diese Reaction zur *colorimetrischen Bestimmung* der in Alkoholen sich vorfindenden *Aldehyd*mengen. Wird aldehydhaltiger Alkohol mit m-Phenylendiaminchlorhydrat geschüttelt und dann destillirt, so geht kein Aldehyd in das Destillat über, und es ist dann möglich, in letzterem den *Amylalkohol auf colorimetrischem Wege* nach der Methode von Savalle [1]) (Bräunung beim Erhitzen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von 66° Bé.) zu bestimmen.

Niederstadt [2]) berichtete unter dem Titel „Fälschungen von Nahrungsmitteln in Hamburg" über die *Verfälschung* von *Cognac*. „*Cognac-Façon*" wird aus einer Essenz und Trestern unter Zusatz von rectificirtem Kartoffelbranntwein bereitet. Cognac enthält bald mehr, bald weniger Amylalkohol. Der aus Moselwein hergestellte „*Mosel-Cognac*" wird durch Alkohol aufgebessert. Die echten Cognacsorten enthalten in ihrer Asche 0,016 bis 0,025 Proc. P_2O_5. Amylalkohol konnte in allen französischen und rumänischen, nicht aber in spanischem Cognac nachgewiesen werden. Deutsches Fabrikat der Exportgesellschaft in Köln enthielt 50 Proc. Alkohol und 0,025 Proc. Asche.

H. Graf von Törring [3]) berichtete in einer Preisarbeit über den *Glyceringehalt der Branntweinschlempe*, welchen Er durchschnittlich zu 2,520 g in einem Liter derselben fand. Zur Bestimmung des Glycerins wurden 30 ccm Schlempefiltrat bis auf 5 ccm eingedampft, hierauf mit 15 g gebranntem Gyps verrieben und das erhaltene Pulver im Heberextractionsapparat sechs Stunden lang mit heifsem absoluten Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung wurde dann mit 10 bis 20 ccm Wasser versetzt, der Alkohol, später das Wasser abdestillirt und schliefslich das Glycerin unter Anwendung von Luftleere übergetrieben.

A. v. Asbóth [4]) hat in verschiedenen Sorten von *Amylalkohol Pyridin* mittelst Pikrinsäure nachweisen können. Amylalkoholische Lösungen von Pikrinsäure setzen bei Gegenwart von Pyridin lange, nadelförmige Krystalle des *Pyridinpikrats*, $C_6H_2(NO_2)_3OH$

---

[1]) Nicht in den JB. übergegangen. — [2]) Chem. Centr. 1889 b, 982 (Ausz.). — [3]) Landw. Vers.-Stat. 36, 29. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 871.

$.C_5H_5N$, ab, welche in kaltem Wasser oder Alkohol schwer löslich sind, in den siedenden Flüssigkeiten sich jedoch leicht auflösen. Das Pikrat schmilzt bei 144,5°, es ist gegen Säuren und Basen nicht beständig und zersetzt sich beim langsamen Erwärmen unter theilweiser Sublimation. Beim raschen Erhitzen explodirt die Verbindung.

Desmoulins[1]) besprach in einem Artikel über *Weinbereitung* einige Arbeiten Gautier's über das *Gypsen der Weine* und den Vorschlag Hugounenq's[2]), den Gyps durch Calciumphosphat (*Phosphatage*) zu ersetzen. Er theilte die von Letzterem im Grofsen mit sehr günstigen Resultaten ausgeführten Versuche mit; die Ergebnisse des Jahres 1887 waren beispielsweise folgende:

	Naturwein	gegypst	phosphatirt
Alkohol	9,70 Proc.	9,80 Proc.	9,90 Proc.
Extract	2,18 "	2,42 "	2,59 "
Säure (als Schwefelsäure ber.)	0,75 "	0,78 "	0,92 "
Kaliumsulfat	0,0342 "	0,37 "	0,446 "
Asche	0,188 "	0,384 "	0,624 "
Kaliumcarbonat	0,0411 "	0,089 "	0,174 "
Alkalität der Asche	1,27 ccm	0,092 "	Reaction sauer

Auch Versuche von Gautier über den Einflufs von Calciumtartrat (*Tartrage*) wurden besprochen und ferner mitgetheilt, dafs ebenso Portes solche über die Wirkung von Weinsäure, Calciumtartrat und Calciumphosphat ausgeführt hat.

C. Amthor[3]) hat sterilisirten *Weinmost* mit reingezüchteten *Weinhefen* verschiedener Herkunft *vergähren* lassen und die erhaltenen Weine untersucht. Der Weinmost enthielt in 100 ccm:

Spec. Gewicht bei 15°	1,0823	Fixe Säure	1,0083
Extract	21,87	Flüchtige Säure	0,0033
Invertzucker	20,7216	Stickstoff	0,0552
Säure	1,0125		

Die verwendeten Weinhefen waren folgende: 1. Torula aus Most von Rheinhessen, 2. Sacc. ellyps. aus Most von Oberelsafs (Hunaweier), 3. Sacch. ellyps. aus Most von Rheinhessen I. (Nieder-

[1]) Chem. Centr. 1889a, 405 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1887, 2647. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 5.

saulh.), 4. Sacch. ellyps. aus Most von Rheinhessen II. (Niedersaulh.), 5. Sacch. ellyps. aus Most von der oberen Mosel, 6. Sacch. ellyps. aus Wein von Dalmatien, 7. Sacch. ellyps. aus Most von Oberelsafs (Reichenweier), 8. Sacch. ellyps. aus Most vom Rheinland (Winkel); vergleichsweise wurde der Most auch spontan vergohren (9.). Die erhaltenen *Weine* besafsen in 100 ccm folgende Zusammensetzung:

(Siehe Tabelle auf S. 2783.)

Die kgl. Centralstelle für Handel und Gewerbe in Stuttgart [1]) veröffentlichte nachfolgende *Most-* und *Weinuntersuchungen.*

(Siehe Tabelle auf S. 2784.)

C. D. Drutzu [2]) hat 51 *Weine* und 27 *Moste* aus *Rumänien* analysirt.

Grandclément [3]) untersuchte fünf *Weine*, die aus direct tragenden *amerikanischen Reben* gewonnen worden waren und fand in denselben:

	Alkohol	Extract	Weinstein	Säure als Weinsäure
Black défiance . .	10,5 Proc.	2,15 Proc.	0,270 Proc.	1,030 Proc.
Othello	11,1 „	2,03 „	0,235 „	0,940 „
Cynthiana	10,8 „	2,20 „	0,225 „	1,000 „
Senasqua	11,0 „	2,25 „	0,285 „	1,080 „
2/5 Gamays, 3/5 Persagne } . . .	8,1 „	1,85 „	0,230 „	0,940 „

F. Lafar [4]) analysirte verschiedene *Weine Mährens* und erhielt nachstehende Resultate: 1. Weifswein von Neusiedl, 2. Schiller aus Ottnitz, 3. Weifswein aus Ottnitz, 4. Weifswein aus Schöllschitz, 5. bis 9. Weifsweine aus Testiz.

(Siehe Tabelle auf S. 2785.)

J. H. Vogel [5]) untersuchte mehrere Sorten von *portugiesischen Weinen* und erhielt nachstehende Werthe:

(Siehe Tabelle auf S. 2786.)

[1]) Chem. Centr. 1889b, 219 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 1220, 1583. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 172 (Ausz.). — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 609. — [5]) Daselbst, S. 243.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Specifisches Gewicht	—	—	—	0,9952	—	—	0,9937	0,9945	0,9943
Alkohol { Vol.-Proc.	1,26	10,95	10,99	11,04	11,17	11,38	11,08	11,21	11,61
Alkohol { Gew.-Proc.	1,00	8,82	8,86	8,90	9,00	9,17	8,93	9,03	9,36
Extract, gewogen	—	2,1993	2,8469	2,3511	2,2515	2,0640	2,0138	2,2943	2,2542
„ nach Schultze	19,74								
Glycerin	0,3803	0,5493	0,6404	0,6501	0,6105	0,5284	0,5872	0,6759	0,6463
Glycerin, aschefrei	0,3750	0,5093	0,6172	0,6186	0,5710	0,4838	0,5490	0,6446	0,6127
Säure	1,05	1,0125	0,9525	0,9487	0,9525	0,8868	0,8156	0,9337	0,9307
Fixe Säure	1,0227	0,9270	0,9282	0,9296	0,9315	0,8190	0,7142	0,9048	0,8725
Flüchtige Säure	0,0219	0,0684	0,0195	0,0153	0,0168	0,0543	0,0811	0,0223	0,0466
Weinsäure	—	—	—	—	—	—	0,1556	0,1987	—
Weinstein	—	—	—	—	—	—	0,3360	0,3360	—
Zucker	17,273	0,1399	0,6682	0,2250	0,1002	0,1148	0,0984	0,1500	0,1522
Stickstoff	0,0505	0,0321	0,0338	0,0317	0,0355	0,0319	0,0303	0,0313	—
Asche	0,2162	0,1839	0,1636	0,1587	0,1720	0,1676	0,1643	0,1560	0,1379
Phosphorsäure	0,0283	0,0239	0,0239	0,0243	0,0235	0,0188	—	0,0242	0,0243

Jahrgang	Markung (Lage)	Traubensorte	Alkohol	Extract	Weinsäure	Zucker	Glycerin	Asche	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Polarisation	Spec. Gew. vor der Entgeistung	Spec. Gew. nach der Entgeistung
1885	Eilfinger Berg	Klärner, roth	9,00	2,60	0,60	—	0,60	0,37	0,092	0,023	0	0,9985	1,0123
1886	"	"	9,36	3,01	0,73	—	0,69	0,41	0,095	0,020	0	1,0005	1,0140
1887	"	"	6,40	2,18	0,90	—	0,74	0,20	0,043	0,011	Spur	0,9980	1,0275
1887	Stuttgart Prag	Portugieser, roth	7,27	2,32	0,52	—	0,73	0,40	0,051	0,015	"	0,9980	1,0217
1887	Mündelsheim	Trollinger, roth	6,57	1,92	0,80	—	0,61	0,18	0,021	0,008	"	0,9975	1,009
1887	Hohenhaslach	"	6,39	2,05	0,76	—	0,67	0,22	0,035	0,012	0	0,9970	1,034
1884	Stuttgart	"	7,60	2,01	0,73	—	—	0,26	—	—	Spur	—	—
1885	"	"	7,27	1,73	0,64	—	—	0,21	—	—	"	—	—
1886	"	"	5,94	1,93	0,73	—	—	0,24	—	—	"	—	—
1888	Stuttgart:												
	Azenberg	Sylvaner, weifs	—	—	0,99	14,7	—	—	—	—	—	—	—
	Gänsheide	Portugieser, roth	—	—	1,07	14,6	—	—	—	—	—	—	—
	"	Riessling, weifs	—	—	1,16	15,8	—	—	—	—	—	—	—
	Schüb	Affenthaler, roth	—	—	1,03	16,4	—	—	—	—	—	—	—
	Reinsburg	Elbing, weifs	—	—	1,32	14,3	—	—	—	—	—	—	—
	Kriegsberg	Trollinger	—	—	1,40	15,9	—	—	—	—	—	—	—

Nr.	Dichte bei 23°	Alkohol	Extract	Asche	Aschen-quotient	Gesammt-säure	Nichtflüchtige Säure als Weinsäure	Flüchtige Säure als Essigsäure	Jahrgang
1	0,9930	6,91	1,59	0,170	10,8	0,627	0,507	0,096	1885
2	0,9973	4,89	1,67	0,197	11,8	0,726	0,620	0,086	1888
3	0,9950	6,19	1,77	0,183	10,3	0,682	0,514	0,134	1888
4	0,9943	7,52	1,60	0,169	10,6	0,841	0,706	0,108	1888
5	0,9959	6,56	1,85	0,195	10,5	0,704	0,530	0,139	1863
6	0,9938	7,67	2,12	0,201	9,5	0,682	0,554	0,102	1875
7	0,9932	7,55	1,94	0,169	8,7	0,647	0,523	0,099	1882
8	0,9921	8,41	2,06	0,192	9,3	0,655	0,539	0,116	1885
9	0,9933	10,18	2,10	0,203	9,6	0,721	0,511	0,168	1887

Nr.	Gerbsäure	Weinstein	Glycerin	Glycerin-quotient	Zucker	Stickstoff	Rebengattung
1	0,0426	0,262	0,440	6,4	Spur	0,010	—
2	0,0565	0,166	0,495	10,1	0,0229	0,012	Zierfandler
3	0,0409	0,359	0,550	8,9	Spur	0,251	Schwarzfelder
4	0,0293	0,304	0,323	4,3	0,0384	0,274	Krachgutedel, Burgunder, Muscateller
5	0,0764	0,408	0,481	7,3	Spur	0,241	Tokayer
6	0,0481	0,222	0,855	11,1	0,0892	0,324	"
7	0,0300	0,255	0,614	8,1	0,0767	0,394	"
8	0,0409	0,245	0,783	9,3	0,0656	0,324	"
9	0,0325	0,281	0,832	8,2	0,1215	0,404	"

Herkunft	Spec. Gewicht	Alkohol Vol.-Proc.	Intensität der Farbe nach Salleron	Im Liter waren enthalten Gramme				
				Extract	Tannin	Säure	Zucker	Asche
Castello de Paira, roth	0,9940	11,00	133,5	24,20	0,154	4,994	0,930	2,760
Sever de Vouga, roth	0,9920	10,50	172,5	24,90	0,462	5,159	0,940	2,920
Anadia, roth	0,9900	13,95	152,0	26,045	0,330	3,198	1,030	3,108
„ „	0,9940	13,90	141,5	27,21	0,880	5,936	1,390	2,800
„ „	0,9940	12,90	255,0	24,69	0,220	4,617	1,170	2,580
Catanheda, roth	0,9900	13,90	221,0	25,48	0,594	4,994	0,712	3,348
„ „	0,9950	15,00	148,0	34,74	0,330	6,031	0,620	2,800
„ „	0,9960	10,95	168,0	23,48	0,220	5,300	0,861	2,720
„ weifs	0,9900	14,00	—	22,00	0,154	5,819	2,670	2,960
„ „	0,9940	16,00	—	28,70	0,264	4,806	4,710	2,840
Celorico da Beira, roth	0,9890	14,90	449,0	19,30	0,154	4,712	0,659	2,320
Fornos de Algodres, roth	0,9920	14,40	240,0	25,50	0,440	4,358	0,917	2,480
Adriano Tavares Segurao, roth	0,9920	14,40	167,0	23,00	0,396	4,452	1,767	2,360
Mangualde, roth	0,9920	13,90	112,0	21,76	0,176	4,429	1,100	3,330
Oliveira do Hospital, roth	0,9910	13,00	148,0	22,40	0,506	5,159	0,724	3,480
Nellas, goldfarbig	0,9850	16,90	—	20,34	0	4,735	2,250	1,680
„ roth	0,9890	14,40	—	24,28	0,572	4,335	0,952	3,080
Penacora, roth	0,9900	13,00	127,0	22,80	0,396	3,651	0,642	2,840
„ rosa	0,9860	14,90	—	16,40	0,154	4,717	0,020	2,340
„ roth	0,9900	14,00	236,0	22,40	0,132	4,547	0,755	2,480
Tenalva do Castello, roth	0,9900	14,70	122,0	23,00	0,572	3,699	1,000	2,840

Portele [1]) hat verschiedene *Kapweine* untersucht und hat nachstehende Resultate erhalten:

Traubensorte und Abstammung	Alkohol Vol.-Proc.	Gesammte Säure Proc.	Essigsäure Proc.	Gerbsäure Proc.	Extract Proc.	Zucker (Dextrin) Proc.	Asche Proc.	Phosphors. in der Asche Proc.
Green Grape, Groot Const. 1882	13,32	0,60	0,082	—	1,830	—	0,1385	21,22
Pearlgreen, Groot Const. 1882	16,13	0,49	0,121	—	2,985	—	0,2712	14,75
Gelb. Muscateller, Groot Const. 1882	17,65	0,44	0,104	—	5,182	2,89	0,1732	25,82
Frontignac, Groot Const. 1886	15,30	0,63	0,197	—	2,966	—	0,2900.	19,07
Stain graip, Groot Const. 1886	12,35	0,68	0,143	—	2,155	—	0,2190	13,10
Muscatdamascener, Groot Const. 1886	14,11	0,54	0,128	—	2,245	—	0,1950	13,64
Claōner, Groot Const. 1886	15,87	0,52	0,136	—	3,825	1,790	0,1865	21,29
Rother Muscateller, Groot Const. 1886 . .	15,11	0,61	0,131	0,102	2,792	—	0,2885	23,15
Pontac, Groot Const. 1886	15,85	0,53	0,110	0,312	4,350	—	0,4250	20,02
Hermitage, Groot Const. 1886	14,39	0,61	0,145	0,091	2,656	—	0,2350	18,63
Jan Meiring Hex River (Malaga-ähnlich) 1857	17,89	0,75	0,136	—	26,575	17,460	0,7600	15,03
Pearl Manepot Most . .	—	0,23	0,004	—	31,660	27,510	0,2875	11,71

F. Sestini [2]) hat untersucht, ob die dem zur *Bekämpfung der Peronospora* angewendeten *Kupfersulfat* zugesetzten indifferenten Pulver (sandig-thonige Erde, Thon, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwefel) wirklich indifferent sind und fand, daſs dies für keinen der genannten Stoffe der Fall ist, sondern daſs jeder derselben etwas Kupfersulfat derart aufnimmt, daſs es nunmehr durch Wasser nicht mehr gelöst wird.

[1]) Chem. Centr. 1889a, 173 (Ausz.). — [2]) Staz. sperim. agrar. ital. 17, 10.

P. Freda[1]) machte auf die Gefahren aufmerksam, welche durch die vorkommenden *Verfälschungen* des für die Bekämpfung der *Peronospora* verwendeten *Kupfersulfates* entstehen.

E. Comboni[2]) hat Untersuchungen über *Moste* und *Weine*, welche von mit *Kupfer*präparaten behandelten *Weinstöcken* herrührten, ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die Menge der Kupferverbindung, welche auf der Traube zurückbleibt, ist abhängig von der Methode der Behandlung der Trauben mit Kupferpräparaten. 2. Die Hefe enthält eine erhebliche Menge von Kupfer, der trübe Wein jedoch nicht mehr als der klare; der Wein sollte aber nicht früher consumirt werden, bis er vollkommen rein ist. 3. Im Weine finden sich gröfsere oder geringere Mengen Kupfer, je nachdem die Behandlung der Trauben mit der Mischung von Bordeaux (potiglia bordolese) oder mit Lösungen von Kupfersulfat erfolgte. 4. Das Kupfer findet sich nicht nur in der Asche der Treber und Hülsen, sondern auch in jener des Mostes und der Weinkerne vor.

A. Fonseca[3]) hat die Einwirkung des *Sauerstoffes* auf die *Weine* untersucht. Die Resultate zeigten, dafs die Entwickelung des Aromas, des Bouquets und das Absetzen von Niederschlägen beim *Altern der Weine* auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen sind, und dafs dabei das Licht von förderndem Einflufs ist.

R. Heise[4]) hat den *Rothweinfarbstoff* untersucht. Danach erhält man durch Zersetzung der Bleifällungen des Weins mit Schwefelwasserstoff blaue, nur in sauren Flüssigkeiten lösliche Körper; nimmt man die Zersetzung des Bleiniederschlages durch Salzsäure vor, so entstehen rothe, in Alkohol lösliche Körper. Die Methoden der directen Extraction führen auch zu verschiedenen, meist gleichzeitig zu mehreren Farbstoffen. Die Mulder'sche Methode[5]) zur Gewinnung des Farbstoffes ergab das Resultat, dafs Mulder's *Oenocyanin*[5]) kein reiner Weinfarbstoff, sondern eine Farbstoffbleiverbindung ist. Zerlegt man nach Glenard[6])

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 450. — [2]) Daselbst 17, 302 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889a, 85 (Ausz.). — [4]) Daselbst 1889b, 953 (Ausz.); Ber. (Ausz.) 1889, 823. — [5]) In den JB. nicht übergegangen; über Oenocyanin vgl. JB. f. 1882, 1155. — [6]) JB. f. 1858, 476.

die Bleifällung mit salzsäurehaltigem Aether, so erhält man zwei Farbstoffe, von denen *A* in absolutem Alkohol unlöslich, *B* dagegen löslich ist. Das Mulder'sche Oenocyanin ist in Eisessig nur theilweise löslich. Es zeigte sich, daſs die in Eisessig unlösliche Bleiverbindung dem Körper *A*, und der in demselben löslichen Bleiverbindung der Körper *B* entspricht. Der in frischen reifen Weinbeerhäuten enthaltene Farbstoff unterscheidet sich nicht von der aus Rothwein oder Weinbeerauszügen mittelst der Bleifällungen dargestellten Substanz *B*. Die Gegenwart von Säuren ist nicht auf die Löslichkeit, sondern auf die Intensität des Farbstoffes von Einfluſs. Der mit *A* bezeichnete findet sich auch im Weinabsatze; im Weine selbst kann er nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Möglicherweise ist *A* ein Oxydationsproduct von *B*. Das *Oenotannin* besteht aus drei verschiedenen Substanzen, deren eine in ihrem Verhalten mit Gallusgerbsäure genau übereinstimmt, dann aus *Quercetin*, und drittens einem Körper, der bisher nicht identificirt werden konnte.

M. Monnet[1]) hat gefunden, daſs eine gröſsere Anzahl von *Schwefelmetallen* den *Farbstoff des Weines* aufnehmen und zurückhalten. Im Allgemeinen gaben diese Sulfide danach den Farbstoff an angesäuerten Alkohol nicht ab; einem Schwefelarsenniederschlage entzieht aber schon gewöhnlicher Alkohol den Farbstoff. Eine solche alkoholische Lösung hinterläſst beim Verdunsten einen violetten Rückstand, welcher in Alkohol, Glycerin und ätherhaltigem Wasser leicht, weniger in gewöhnlichem Wasser löslich ist. Zieht man den Schwefelarsenniederschlag mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol aus, so verbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein blauer, nur theilweise in Alkohol löslicher Rückstand. Die blaue Substanz, welche man bei Verwendung von Schwefelblei unter sonst gleichen Umständen erhält, ist in Alkohol ganz unlöslich.

A. Fonseca[2]) untersuchte den Einfluſs der *Dichte* und *Acidität der Traubenmoste* auf die *Gährung* und auf die *Weine*. Er fand, daſs zu groſse Dichte und geringer Säuregrad der

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 2, 144. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 86 (Ausz.).

Moste nachtheilig wirken, sowie dafs diese Nachtheile durch Zusatz von Weinsäure und Aussaat kräftiger Hefe behoben werden können.

A. Rommier [1]) hat Untersuchungen ausgeführt über die Möglichkeit der Uebertragung des *Bouquets* eines guten *Weines* auf gewöhnlichen Wein durch Auswechselung der Hefe, welche ihn vergohren hat. In der That gelang es Ihm durch Anwendung von Hefe guter Weinsorten, gewöhnlichen Weinen das Bouquet der betreffenden guten Weine zu ertheilen.

F. König [2]) empfahl zur *Conservirung der Weine* die Anwendung des neutralen *schwefligsauren Calciums*. Da dieses Salz im Handel oft sehr verunreinigt vorkommt und dann unwirksam ist, gab Er ein Verfahren der Darstellung desselben an; dieses Verfahren besteht in dem Einleiten von schwefliger Säure in Kalkmilch bis zur sauren Reaction und Neutralisiren der sauren Lösung mit Kalkmilch.

L. Pfeiffer [3]) hat Untersuchungen über die *schweflige Säure* und ihre Verwendung bei der Herstellung von *Nahrungs- und Genufsmitteln* ausgeführt, sowie die gewonnenen Resultate in einem Werkchen veröffentlicht. Aus den bezüglichen Ausführungen kann nur die mitgetheilte Thatsache hervorgehoben werden, dafs die schweflige Säure zu den heftigen Giften für Menschen und Thiere zu zählen ist. Er beschrieb genau die durch diese Säure und ihre Salze hervorgerufenen Krankheitserscheinungen und stellte die Gesichtspunkte auf, welche für die Verwendung der schwefligen Säure in den einzelnen Industrien mafsgebend sein sollen.

Kaemmerer [4]) untersuchte zahlreiche *Weine* auf ihren Gehalt an *schwefliger Säure*. Von 38 Weifsweinen enthielt keiner diese Säure, von 26 Rothweinen enthielten neun schweflige Säure und zwei Spuren davon, von 16 Südweinen enthielten sieben schweflige Säure, während in vier nur Spuren nachzuweisen waren. Der Maximal- und Minimalgehalt betrug bei:

---

1) Compt. rend. 108, 1322; Bull. soc. chim. [3] 2, 297. — 2) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 302; 17, 477. — 3) Chem. Centr. 1889b, 300 (Ausz.). — 4) Daselbst, S. 953 (Ausz.).

	Maximum	Minimum
Weifsweinen	0,021	0,0032
Rothweinen	0,0083	0,0012
Südweinen	0,0046	0,0004

M. Zecchini und E. Silva[1]) haben Untersuchungen über den Einflufs des *Gypsens der Weine* auf den Säuregehalt und auf die Geschwindigkeit des Fermentationsvorganges ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs der Säuregehalt der Weine durch das Gypsen wesentlich zunimmt; die Versuche zur Ermittelung des Einflufses dieses Verfahrens auf den Fermentationsvorgang ergaben keine übereinstimmenden Resultate. — M. Zecchini[2]) hat ferner in Anbetracht der Aufhebung des *Gypsens der Weine* Versuche ausgeführt, welche ergaben: 1. Dafs auch in Sicilien es nicht möglich ist, Wein zu conserviren, ohne zu gypsen; 2. dafs die Substitution von Kaolin und Weinsäure für den Gyps scheinbar gute Resultate liefert; 3. dafs die Steigerung der Fermentation erst dann zu befürchten ist, wenn dieselbe 40° überschreitet.

E. List[3]) besprach die Eigenschaften und Bereitungsweisen der *Schaumweine*.

Die landwirthschaftliche Versuchsstation in Tabor[4]) hat *Obstwein* aus *Holzäpfeln* gewonnen. Der geprefste Saft der Aepfel enthielt 6,17 Proc. Zucker und 0,74 Proc. Aepfelsäure. Zur Weinbereitung wurde dem Safte noch so viel Zucker zugesetzt, dafs der Gehalt daran auf 10 Proc. stieg. Der klare gute Wein (Dichte = 1,0079) enthielt 6,999 Proc. Alkohol, 0,551 Proc. Traubenzucker, 0,051 Proc. Rohrzucker, 0,468 Proc. Aepfelsäure, 2,752 Proc. stickstoffhaltige Substanz und 0,165 Proc. Asche; letztere bestand aus:

Kieselsäure	1,394 Proc.	Natron	28,424 Proc.
Chlor	9,697 „	Kalk	9,757 „
Schwefelsäure . .	9,030 „	Magnesia	2,788 „
Phosphorsäure . .	2,788 „	Eisenoxyd	3,636 „
Kali	34,66 „		

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 71 (Ausz.). — [2]) Daselbst 17, 400 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889b, 1040 (Ausz.). — [4]) Daselbst 1889a, 405 (Ausz.).

P. Kulisch[1]) hat Untersuchungen über die *Abnahme der Säure* in *Aepfelweinen* während deren Gährung resp. Lagerung ausgeführt und ist zu der Ansicht gelangt, dafs diese Abnahme durch eine Zersetzung der Säure (Aepfelsäure) bei der Lebensthätigkeit von Organismen bedingt sei.

A. E. Fridolin[2]) besprach die Bereitung der *Fruchtweine*; Er hat aus russischen Aepfeln einen guten Apfelwein erhalten.

C. Buisson[3]) untersuchte zwei Proben eines *badischen Kunstweines* und fand in denselben:

	a.	b.
Spec. Gewicht bei 15°	0,9990	0,9990
Säure, auf Weinsäure berechnet . . .	0,4905 Proc.	1,8750 Proc.
Alkohol	1,90 „	1,0 „
Extract in 100 g	0,641 g	
Asche	0,093 Proc.	

Die Asche enthielt Calcium, Schwefelsäure und Spuren von Kohlensäure; Kali und Natron waren nur in Spuren, Phosphorsäure gar nicht vorhanden.

A. Bornträger[4]) schrieb mehrere rein technisch-commercielle Aufsätze über die *Verwerthung der Weinrückstände.*

W. Kuhn[5]) besprach in einem Patente die Bedingungen eines richtigen Vorganges beim *Pasteurisiren von Wein*, *Bier* und anderen Flüssigkeiten.

J. Samelson[6]) lieferte Beiträge zur wissenschaftlichen *Regelung der Bierfrage.* Auf Grund von 30 Analysen von Bieren aus verschiedenen deutschen Brauereien hat Er folgende Anforderungen, welche an ein gutes Bier gestellt werden müssen, angegeben: 1. Der Vergährungsgrad, berechnet aus der zuckerfreien Stammwürze und Alkohol, mufs mindestens 52° und darf höchstens 62° betragen. 2. Der Säuregehalt, berechnet als Milchsäure. darf höchstens 0,27 g in 100 ccm betragen. 3. Der Glyceringehalt soll höchstens 0,30 g in 100 ccm und 4. der Aschengehalt

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1407; Biederm. Centr. 18, 851. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 113, 129. — [3]) Arch. Pharm. [3] 27, 924. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 530, 532 (Ausz.). — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 301 (Engl. Pat. 15 261 A). — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 757.

normaler Biere höchstens 0,30 g betragen. 5. Die Minimalzahl für den Gehalt an Phosphorsäure ist 0,070 g (P_2O_5) in 100 ccm.

Aus einer Reihe von Berichten [1]) in Dingler's Journal über *Fortschritte in der Bierbrauerei* konnte Nachstehendes entnommen werden. T. Adametz hat Untersuchungen über die Ursachen der verschiedenen Beschaffenheit des *Mehlkörpers der Gerste* ausgeführt. Danach sind in glasiger und kiesiger Gerste die Stärkemassen dichter gelagert, als in mehlreichen Körnern. Erstere Gerstensorten enthalten auch mehr stickstoffhaltige Substanzen als letztere. — T. v. Weinzierl hat zahlreiche Untersuchungen über die qualitative *Beschaffenheit* der *niederösterreichischen Gerste* angestellt. — M. Hayduck hat Seine Untersuchungen über die *bitteren* und *harzigen Bestandtheile des Hopfens* [2]) im Verein mit Foth, Windisch und Bau fortgesetzt. Dieselben fanden nunmehr, dafs der Hopfen drei verschiedene Harze enthält, das *α-Harz*, das *β-Harz* und das *γ-Harz*. Das α-Harz fällt aus der alkoholischen Lösung des Harzgemenges mit essigsaurem Blei aus, während die anderen zwei Harze, nach dem Abfiltriren der Lösung, Entbleien und Eindampfen derselben durch Petroleumäther getrennt werden können, in welchem nur das β-Harz löslich ist. Hayduck ist der Ansicht, dafs das α- und β-Harz den Bitterstoff des Hopfens repräsentiren. — Derselbe hat auch den *Einflufs*, welchen *wässerige Hopfenauszüge* auf die *Gährung der Milchsäurebacterien* und einiger anderer Gährungsorganismen ausüben, studirt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Ein wässeriger Hopfenauszug übt auf die Gährthätigkeit der Hefe keinen nachtheiligen Einflufs aus. 2. Die Gährung des stäbchenförmigen Milchsäurefermentes wird durch wässerigen Hopfenauszug stark beeinträchtigt. 3. Verschiedene Hopfensorten zeigen ein ungleiches Vermögen, die Milchsäuregährung zu hemmen; mit zunehmendem Alter des Hopfens scheint dies Vermögen abzunehmen, feinere Sorten zeigen aber gegenüber den geringeren in dieser Beziehung keinen

[1]) Dingl. pol. J. 271, 375, 461; 272, 468; 273, 330, 378; 274, 376, 424. — [2]) JB. f. 1885, 2156; f. 1888, 2812.

Vorzug, ebensowenig die ungeschwefelten Sorten gegenüber den geschwefelten. 4. Der Hopfen behält auch nach dreimaligem Ausziehen mit heifsem Wasser die Fähigkeit, die Milchsäuregährung zu hemmen. 5. Der Milchsäure erzeugende *Pediococcus* wird durch Hopfenabkochung in seiner Entwickelung und Gährthätigkeit weniger gehemmt, als das stäbchenförmige Milchsäureferment. 6. Die Buttersäuregährung wird in Malzgemischen durch Hopfenabkochung erheblich beeinträchtigt, ebenso die Gährthätigkeit der Fäulnifsbacterien in eiweifshaltigen Flüssigkeiten. 7. Die Essigbacterien und der Kahmpilz werden durch Hopfen in ihrer Entwickelung nicht beeinträchtigt. 8. Das α- und β-Harz, sowie der durch Oxydation von Hopfenbittersäure entstandene Körper welcher mit dem β-Harz identisch ist, äufsern in geringer Menge eine stark hemmende Wirkung auf die Milchsäuregährung, dagegen ist das γ-Harz unwirksam. 9. Die Untersuchung der Harze des Bieres, sowie der Harzdecke und deren Wirkung auf die Milchsäuregährung führen zu dem Resultate, dafs im Verlaufe der Biergährung nicht etwa gewisse harzige Bestandtheile ausgeschieden werden, während andere in Lösung bleiben, sondern dafs die im Biere gelösten und die in der Decke ausgeschiedenen Harze qualitativ nicht verschieden sind. — J. C. Holm und S. V. Poulsen berichteten über die Grenze, bis zu der man durch die Methode von Hansen [1]) die Verunreinigung einer *Unterhefe* von Saccharomyces cerevisiae durch *wilde Hefe* erkennen kann. — E. C. Hansen führte eine eingehende Untersuchung über die *Physiologie und Morphologie der alkoholischen Fermente* und die Wirkung derselben auf verschiedene Zuckerarten (Saccharose, Maltose, Lactose und Dextrose) aus, auf welche hier jedoch nur verwiesen werden kann. — Derselbe hat auch eine *zymotechnische Analyse der Mikroorganismen der Luft* angegeben und P. Lindner hat danach einige *Luftuntersuchungen in Brauereien* ausgeführt. — Letzterer beschrieb auch den *Hefereinzuchtapparat* des Vereins: Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. — Zur *Conservirung der Hefe* empfahl O. Reinke das

---

[1]) JB. f. 1888, 2817.

Verpacken in sterilisirtem Filtrirpapier, Trocknen der Hefe im sterilisirten und entwässerten Luftstrom und den Verschlufs in mit sterilisirtem Wasser aufsaugenden Körpern (Gyps) gefüllten Gefäfsen. — Kirchner schrieb eine Abhandlung über die Beschaffenheit der *Gerste als Brauwaare.* — J. Hanamann berichtete über das Verhältnifs zwischen den *Proteïnkörpern* und *Amiden* in einigen aus böhmischen *Gerstenmalzen* bereiteten Auszügen [1]). — J. Vuglsteke schrieb einen Aufsatz, betitelt: Ein Beitrag zur Entwickelungsgeschichte der *Mischsaaten von Saccharomyceten.* — G. Foth hat den Einflufs der *Kohlensäure* auf das Wachsthum und die Gährthätigkeit der *Hefe* und ihre Bedeutung für die *Conservirung des Bieres* untersucht. Danach wirkt die Kohlensäure auf die Entwickelung der Hefe hemmend ein, doch ist der Einflufs bei verschiedenen Heferassen verschieden. Die Wirkung der Kohlensäure steigt mit der Menge derselben, demnach mit niederer Temperatur und höherem Druck. — F. Schwackhöfer besprach die *Reinigung der Abgangswässer* aus den Brauereien und fand, dafs die Reinigung dieser Wässer mit Aetzkalk ihren Zweck nur unvollständig erfüllt, obwohl die Kalkfällung und nachfolgende Filtration leider das einzige zweckmäfsige Verfahren ist, welches man heute kennt. — F. Zajicek besprach die *Beseitigung der Abwässer* aus den Brauereien. — F. Schindler, S. Adametz und H. Fischer ermittelten die Grenzwerthe und Durchschnittsergebnisse der *Qualitätszahlen* für 20 auf der mährischen Braugerste-Ausstellung in Brünn mit dem ersten Preise ausgezeichnete *Gerstenproben.* — A. Emmerling berichtete über die Resultate der im Jahre 1888 in Schleswig-Holstein ausgeführten *Anbauversuche mit Braugerste.* — W. Schultze [2]) hat eingehende Studien über das *Wasserbinden der Malztrockensubstanz* beim Lagern, beim Einteigen und beim Maischen, sowie im Zusammenhange damit über die indirecten *Extractbestimmungsmethoden* ausgeführt. — F. Schwackhöfer berichtete über die *Temperatur* der

---

1) Siehe diesen JB., S. 2774. — 2) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 453 (Ausz.).

Pfannenböden und H. Wichmann über einen bemerkenswerthen Fall von einem unreinen *Tiefbrunnenwasser*. — Nach einer Untersuchung von R. Wahl über die Anzahl der *Hefezellen im Biere* enthält ein glanzfreies Bier im Liter nicht weniger als fünf Millionen Hefezellen. — Lindner hielt einen Vortrag über die *Organismen*, welche *Infectionen* veranlassen, und die Wege, auf welchen derartige Infectionen in der Brauerei stattfinden können. — Reinke machte nach Versuchen in der Praxis Mittheilungen über den *Vergährungsgrad* und über *Eiweifstrübung*. — Märcker berichtete über von Steffeck ausgeführte botanische Untersuchungen von *Gersten*. — J. Hanamann hat die Zusammensetzung guter *böhmischer Malzsorten* untersucht. — E. Bach hat sich ein Verfahren zur Herstellung von *Farbmalz* patentiren lassen. Danach wird das Grünmalz zunächst im Vacuum vollständig entluftet und hierauf unter eventueller Anwendung von hydraulischem Druck in Wasser von ungefähr 36° zu dem Zwecke gebracht, um die Stärke des Malzes mit Wasser vollständig zu sättigen. Nach dieser Behandlung wird das Grünmalz einem langsam wirkenden Gefrierprocefs und einem sich daran schliefsenden Aufthauprocefs unterworfen, worauf es gedarrt wird. — R. Wahl und M. Henius beschrieben die Verwendung von *Mais* zum Bierbrauen in *Amerika*. — F. Reinitzer empfahl zur *Lupulinbestimmung im Hopfen*, den letzteren vor dem Sieben mit Chloroform zu behandeln. — W. Goslich berichtete über einen praktischen Vergleichsversuch betreffend den *Kohlenverbrauch* mit *directem Feuer* und *Dampfkochung im Sudhause*, sowie O. Reinke über die Beschaffenheit der bei dem vorstehenden Versuche erzielten *Biere*. Im Geschmacke des Dampfbieres und des Feuerbieres bestand kein Unterschied. — J. C. Holm hat die Versuche von Foth[1]) über den Einflufs der *Kohlensäure* auf die *Gährthätigkeit der Hefe* einer kritischen Besprechung unterzogen. — Holzner besprach die Fehlergrenze der abgekürzten Formel zur *Berechnung des ursprünglichen Extractgehaltes* von *Würze*.

---

[1]) Vgl. diesen JB., S. 2795.

P. Mertz[1]) berichtete über den *Einflufs des Darrens* auf die Zusammensetzung des *Malzes*, der *Würze* und des *Bieres*. Er gab dabei eine tabellarische Zusammenstellung der Analysenresultate der angewendeten Gerste, des daraus nach verschiedenen Methoden gewonnenen Malzes, der Würzen und Biere an.

O. Reinke[2]) untersuchte 43 deutsche und österreichische Proben von *Gerstenmalz* des Jahres 1888.

R. Heinzelmann[3]) besprach die Verwendung der *Weizenarten* zur Herstellung von *Weizenmalz*; Er fand, dafs die an Eiweifs ärmsten und stärkereichsten Weizensorten (ägyptischer Saïdiweizen und amerikanischer Oregonweizen) die besten Malzsorten liefern, während eiweifsreiche Sorten (wie Azimaodessaweizen) für Brennereizwecke ganz unbrauchbar sind. Er beschrieb auch die äufserlichen Merkmale eines guten Weizens, sowie die Quellung und die Führung desselben auf der Tenne.

B. W. Valentin[4]) empfahl für den Fall, dafs die *Würze* einen *hohen Stickstoffgehalt* besitzt, welcher eine Trübung zur Folge hat, das Erhitzen der Würze auf 180° F. und nach dem Abkühlen auf 150° F. die Filtration derselben durch die Treber.

Schulte im Hofe[5]) untersuchte den Einflufs der *Milchsäure* und der *Schwefelsäure* auf den *Stickstoffgehalt der Maische*. Danach wird der Stickstoffgehalt der Maische sowohl durch Milchsäure als durch Schwefelsäure wesentlich beeinflufst, und zwar wird: 1. Ihr Gehalt an stickstoffhaltigen Verbindungen bedeutend vermehrt, beim Roggen jedoch in stärkerem Mafse als beim Malze. 2. Die Menge der coagulirbaren *Eiweifsstoffe* wird bedeutend verringert; es findet also eine Peptonisirung der Eiweifsstoffe statt. 3. Der Gehalt an Peptonen wird in der Roggenmaische mehr als verdoppelt, wohingegen der Peptongehalt in der Malzmaische nicht wesentlich beeinflufst wird. 4. Der Gehalt an Amiden wird vermehrt, und zwar in der Malzmaische mehr als in der Roggenmaische. Es wirkt demnach

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 299 (Ausz.); Biederm. Centr. 18, 122. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 298 (Ausz.). — [3]) Daselbst (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 207 (Engl. Pat. 3754). — [5]) Chem. Centr. 1889b, 955 (Ausz.).

sowohl die Milchsäure als auch die Schwefelsäure peptonisirend und lösend auf die unlöslichen Eiweifsstoffe des Malzes und des Roggens.

Die Société genérale de Maltose in Brüssel[1]) hat ein Verfahren zur Darstellung *haltbarer Malzwürze* und *fester Diastase*, sowie zur Verzuckerung mittelst derselben, angegeben. Danach wird das zerkleinerte Malz im doppelten oder dreifachen Volum kalten Wassers eingerührt; auf je 100 Liter dieser Würze setzt man 15 bis 20 g gewöhnliche 20 procentige Fluorwasserstoffsäure des Handels zu, worauf man einige Zeit stehen läfst. Die Wirkung der Buttersäure- und Milchsäurefermente wird hierdurch vollständig aufgehoben. Zur Verzuckerung ist dann eine Temperatur von 20 bis 30° die günstigste. Mit gleich günstiger Wirkung kann man die Fluorwasserstoffsäure bei der alkoholischen Vergährung stärkemehlhaltiger Substanzen verwenden.

Holzner[2]) besprach die verschiedenen *Berechnungsarten des Extractgehaltes der angestellten Würze* (vgl. S. 2796).

M. Irmisch[3]) untersuchte den Einflufs der aus *Würze* erzeugten *Röststoffe* auf die *Gährung*. Er fand, dafs der Zusatz von gerösteten Würzebestandtheilen auf die Gährung der Würze keinen Einflufs ausübt. Auch einige Versuche von Niemeyer über die Wirkung eines Caramelzusatzes auf die Gährung von Rohrzuckerlösungen hatten das gleiche Ergebnifs. Letzterer fand auch, dafs ein Zusatz von Röstmalzauszug zu einer helleren Würze die Gährung nicht beeinträchtige. Endlich hat Irmisch noch gefunden, dafs die in der Praxis etwa in Betracht kommenden, bei nicht allzu hohen Temperaturen entstandenen Würze- und Malzdestillate keinen gährungshindernden Einflufs ausüben. Eine ganz bedeutende und für die Gährung wichtige Veränderung erleidet jedoch Würze, wenn man dieselbe unter Hochdruck stark erhitzt. Die Würze ist dann weniger gährungsfähig, als sie es vor dem Erhitzen war, und das aus ihr erzeugte Bier hat demgemäfs einen geringeren Vergährungsgrad.

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 951 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 1005 (Ausz.). — [3]) Daselbst 1889 a, 490 (Ausz.); 1889 b, 109 (Ausz.).

A. Zoebl [1]) berichtete eingehend über die auf der zweiten Mährischen Braugerste-Ausstellung im Jahre 1887 ausgestellten und prämiirten *Braugerste*sorten.

E. Doelling und E. Hartmann [2]) haben die in der Nürnbergischen Brauerei in Stockholm verwendeten *Gerstensorten* und die aus denselben nach Art der Lager-, Erlanger- und Pilsener Biere erzeugten *Biere* untersucht. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	Gerste von Oeland	Gerste von Gotland	Preisgekrönte Gerste von Skäne
Wassergehalt, Proc.	6,15	6,1	5,53
Trockensubstanz, Proc.	93,85	93,9	94,47
Extract, Proc.	69,15	68,93	71,22
„ in Trockensubstanz, Proc.	73,68	73,40	75,37
Maltose im Extract, Proc.	70,29	69,44	67,46
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,422	1 : 0,440	1 : 0,4823
Verzuckerungsdauer in Minuten	36	31	32
Farbe der Würze	gelb	hellgelb	hellgelb
Proteïn in Trockensubstanz, Proc.	11,37	9,25	11,13
Desgl. in der Maische aufgelöst, Proc.	3,89	3,19	4,08

	Lagerbier	Erlanger Bier	Pilsener Bier
Wasser	89,47	88,30	92,26
Alkohol	3,95	4,31	3,37
Extract, scheinbar	4,69	4,33	2,75
„ wirklich	6,58	6,39	4,37
Maltose	1,91	1,87	0,988
Dextrin	3,01	2,75	2,22
Stickstoff	0,0847	0,0857	0,0527
Proteïn	0,535	0,54	0,33
Gesammtsäure als Milchsäure	0,098	0,11	0,09
Asche	0,27	0,248	0,188
Phosphorsäure	0,098	0,09	0,067
Vergährungsgrad, scheinbar	66,35	70,40	74,86
„ wirklich	53,49	56,31	60,06
Farbe	goldgelb	dunkelbraun	hellgelb

[1]) Biederm. Centr. 18, 257. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 466 (Ausz.).

Reinke[1]) hat das *Adambier*, ein obergähriges Bier, welches nach längerer Lagerung als Flaschenbier in Dortmund getrunken wird, untersucht und folgende Werthe erhalten:

Saccharometeranzeige	0,23 Proc. Balling
Extract	3,37 „ „
Alkohol	7,38 Gew.-Proc.
Gesammtsäure (als Milchzucker)	0,61 Proc.
Maltose	0,66 „
Gesammtzucker	0,62 „
Dextrin	0,50 „
Asche	0,284 „
Phosphorsäure	0,133 „
Stickstoff	0,112 „
Vergährung, scheinbar	98,67 „
„ wirklich	80,47 „

H. Kämmerer[2]) hat in den Jahren 1886 und 1887 zahlreiche *Nürnberger* und *auswärtige Biere* analysirt. Der mittlere Gehalt dieser Biere war folgender:

		Spec. Gew. 15°	Alkohol Gew.-Proc.	Extract Proc.	Asche	Freie Säure	Glycerin	Extractgehalt der Würze	Vergährungsgrad	Auf 1 Thl. Alkohol kommen Theile Extract
Sommerbier	Nürnberg	1,0156	4,425	5,28	0,2205	2,69	0,2055	14,29	59,27	1.32
	Auswärtige Brauereien	1,0161	4,446	5,73	0,2315	2,61	0,2051	14,21	60,18	1,29
Winterbier	Nürnberg	1,0138	3,85	5,72	0,2320	2,66	0,1630	13,09	56,40	1,49
	Auswärtige Brauereien	1,0133	3,86	6,02	0,2346	2,71	0,1658	13,46	55,60	1.56

P. Lindner[3]) hat gefunden, dafs das *Langwerden des Weifsbieres* durch einen *Pediococcus* bewirkt wird, welcher isolirt und auf Nährgelatine in Reincultur gezüchtet werden konnte.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 466 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889a, 684 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 206 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889a, 490 (Ausz.); Chem. Zeitg. (Rep.) 1889, 99 (Ausz.).

A. Hilger [1]) hat die Veränderungen des *Bieres in Flaschen* studirt und gefunden, dafs Biere von normaler Beschaffenheit, welche unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln gefüllt und aufbewahrt wurden, längere Zeit (vier Wochen) unverändert blieben, oder nur geringe Veränderungen, speciell in der Acidität, zeigten.

Nach O. Reinke [2]) ist bei der *mikroskopischen Prüfung von Brauwasser* das Vorhandensein von Hefe und Sarcinen zu berücksichtigen. Bei der Untersuchung von *Pech* hat sich gezeigt, dafs in vielen Fällen noch gut brauchbare Peche keine blanke Lösung in absolutem Alkohol gaben. *Abwässer* einer Malzfabrik und einer benachbarten Zuckerfabrik enthielten Milligramme im Liter:

	Abwasser der Rieselanlage der Zuckerfabrik	Mälzerei-Abwasser	
		gewöhnliches Ablaufwasser	geklärt durch Rieselwiesen nach dem Verfahren Elsasser, dem Bache zufliessend
Gesammtrückstand . . .	468,0	2131,3	1605,8
Glührückstand	394,0	1501,2	1261,2
Kieselsäure	25,2	14,6	7,4
Kalk	71,2	289,6	211,2
Magnesia	21,2	39,2	45,6
Kali, Natron	gering	650,5	449,5
Ammoniak	deutlich	19,4	15,5
Salpetrige Säure	Spuren	0	0
Salpetersäure	0	0	0
Phosphorsäure	—	43,5	11,5
Chlor	42,1	116,0	108,8
Schwefelsäure	42,3	146,5	119
Schwefelwasserstoff . .	0	deutlich	gering
Chamäleonverbrauch . .	28,4	Nicht bestimmbar, da der Verbrauch zu hoch	
Mikroskopischer Befund	Infusorien, Hefe, Bacterien	Viel Gerinnsel, Pflanzenreste, Stäbchen, Coccen, Hefe	Oft Gerinnsel, Hefe, Bacterien

[1]) Chem. Centr. 1889a, 174 (Ausz.). — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 406 (Ausz.).

E. C. Hansen[1]) legte in einem Aufsatze über *bacteriologische Brauwasseranalysen*, sowie Verwendung der Hefereinzucht bei der Obergährung Seine Gründe dar, welche Ihn zur Ausarbeitung Seiner Würzemethode bewogen haben[2]).

F. Fischer[3]) unterwarf eine Abhandlung von R. Habermann[4]) über den *Kältebedarf einer Brauerei* einer kritischen Besprechung.

F. Pfeifer[5]) hat gefunden, dafs ein Zusammenhang zwischen der *schwefligen Säure* im Hopfen und jenem im *Biere*, zu dessen Bereitung geschwefelter Hopfen benutzt wurde, nicht besteht. Es ergaben:

	Gramme SO_2 im Liter		
	Lagerbier	Abzug	Abzugbier
Tropfsackwürze	Spur	Spur	Spur
Im Durchbruch	0,01112	0,00755	0,00288
Beim Fassen	0,01170	0,00878	0,00371
Nach einmonatlichem Lagern . . .	0,01249	0,00769	—
Beim Ausstofs	—	0,00961	0,00467

Wird sterilisirte Tropfsackwürze mit Bierhefe im Pasteur'schen Kölbchen vergohren, so tritt ebenfalls schweflige Säure auf. Diese Säure scheint demnach ein Gährungsproduct zu sein und tritt auch in gährenden Zuckerlösungen auf; die Menge nimmt mit dem Fortschreiten der Gährung zu.

H. Keller[6]) fand in gereinigten *Hopfendrüsen* 12,082 Proc. in Wasser lösliche Extractivstoffe, 1,458 Proc. in Wasser lösliche Asche, 0,912 Proc. in Wasser unlösliche Asche, 73,529 Proc. in Chloroform lösliche Extractstoffe und 12,015 Proc. Drüsenhülsen (ausschliefslich der Asche).

C. Killing[7]) hat *chilenischen Hopfen*, der auf jungfräulichem Boden gewachsen war, untersucht und zum Vergleich gleichzeitig *böhmischen* und *bayerischen Hopfen* analysirt. Die gefundenen Werthe waren folgende:

---

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 219 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889. 406 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2523, 2813 ff. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 451. — [4]) W. Brauer 1889, 21. — [5]) Chem. Centr. 1889 b, 954 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 955 (Ausz.). — [7]) Daselbst 1889 a, 173 (Ausz.).

	Chili	Böhmen	Bayern
Wasser	14,11 Proc.	13,55 Proc.	13,88 Proc.
Rohasche	9,86 „	9,04 „	8,12 „
Reinasche	6,52 „	6,56 „	6,36 „
Alkoholextract	15,30 „	27,86 „	25,36 „
Hopfenharz	9,54 „	19,42 „	17,38 „
Flüchtiges Oel	0,16 „	0,44 „	0,41 „
Proteïn	10,55 „	11,45 „	11,52 „
Gerbsäure	1,28 „	1,26 „	1,19 „

Nach Schulte im Hofe [1]) sollen zur Beurtheilung des *Roggens für Prefshefefabriken* 20 g fein geschrotener Roggen mit 100 ccm Wasser und 0,05 g Rohdiastase im Dampfbade auf 62,5° erwärmt werden, bis nach etwa $2^1/_2$ Stunden in einer herausgenommenen Probe Jodlösung keine Stärkereaction mehr giebt. Die Maische wird dann rasch abgekühlt, mit destillirtem Wasser auf 200 g aufgefüllt und filtrirt. Neun Roggenproben, welche 12,8 bis 17,6 Proc. Wasser und auf Trockensubstanz berechnet:

	Stickstoffhaltige Substanz Proc.	Stärke Proc.	Kali Proc.	Phosphorsäure Proc.	Holzfaser Proc.	Asche Proc.	Sonstige Bestandtheile Proc.
1	12,75	63,43	0,51	0,48	2,79	1,97	19,06
2	13,32	62,11	0,64	0,75	2,57	2,18	19,82
3	13,44	61,81	0,47	0,95	2,48	2,22	19,55
4	14,30	60,20	0,58	0,86	2,46	2,02	21,02
5	14,03	61,42	0,57	0,64	2,38	2,04	20,14
6	14,84	62,45	0,61	0,83	2,49	2,36	17,86
7	15,36	60,22	0,56	0,65	2,59	1,82	20,01
8	15,89	60,45	0,54	0,74	2,61	2,11	18,94
9	17,38	61,09	0,57	0,66	2,71	2,06	16,76

enthielten, ergaben Lösungen, welche folgende Zusammensetzung besafsen:

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 407 (Ausz.).

	Extract-ausbeute auf wasserfreien Roggen berechnet Proc.	Der wasserfreie Extract enthält:						
		Maltose Proc.	Dextrin Proc.	Stick-stoff-substanz Proc.	Kali Proc.	Phos-phor-säure Proc.	Sonstige Bestand-theile Proc.	Verhältniſs von Dextrin zu Maltose D:M
1	87,05	56,26	19,47	5,31	0,56	0,80	17,60	1:2,9
2	81,27	64,15	15,63	5,52	0,73	0,51	13,46	1:4,1
3	86,39	56,32	18,74	5,61	0,53	0,71	18,15	1:3,0
4	82,94	54,58	20,91	6,17	0,64	0,65	17,21	1:2,6
5	80,54	63,13	16,42	6,23	0,67	0,49	13,06	1:3,8
6	82,80	62,04	16,70	5,49	0,72	0,67	14,28	1:3,7
7	81,26	63,04	14,39	6,79	0,68	0,54	14,56	1:4,3
8	80,54	63,13	16,42	6,23	0,67	0,49	13,06	1:3,8
9	81,00	62,64	17,02	7,06	0,68	0,52	12,08	1:3,7

P. Lindner [1]) empfahl bei der *mikroskopischen Untersuchung von Hefe* die vorherige Behandlung der letzteren mit verdünnter Soda- oder Potaschelösung.

J. Archleb [2]) führte Versuche über die *Vermehrung* der *Hefe* in Maltoselösungen aus und fand, daſs eine 14 procentige Maltoselösung das geeignetste Nährmedium für Hefe ist.

L. Briant [3]) berichtete über den *Einfluſs der Peptone auf die Hefe.* Er bezeichnete nunmehr die Peptone der Würze als das hauptsächlichste Nährmaterial für die Hefe [4]) und kam zu dem Schlusse, daſs man, falls man eine zufriedenstellende Gährung erzeugen will, eine Würze haben muſs, welche reich an diffundirbaren Peptonen ist. — Die Redaction der Wochenschrift für Brauerei machte hierzu einige Bemerkungen.

H. Will [5]) hat gefunden, daſs die Methode der Prüfung der *Hefe* auf *Gährkraft* von Meissl [6]) vor dem Verfahren von Hayduck [7]) den Vorzug verdient.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 300 (Ausz.). — [2]) Daselbst (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889a, 407 (Ausz.); Chem. Zeitg. (Rep.) 1889, 99 (Ausz.). — [4]) Vgl. L. Briant, JB. f. 1887, 2654. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 1028 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1884, 1683 f. — [7]) JB. f. 1887, 2637.

Delbrück[1]) entwickelte in einem Artikel über die todten Punkte bei der *Kunsthefebereitung* die Gesichtspunkte für die Reform dieses Industriezweiges. — Derselbe[2]) besprach auch die Art der Beschaffung richtiger *Heferacen* und empfahl hierfür diejenigen aus solchen Brennereien, welche notorisch einen gut geregelten, reinlichen Betrieb haben, und in welchen sehr hohe Ausbeuten vom Maischraum erzielt werden.

J. E. Brauer[3]) hat sich gleichfalls mit der Beantwortung der Frage befafst, wie sich die todten Punkte bei der *Kunsthefenbereitung* umgehen lassen. Schon früher hatte Er ein Verfahren angegeben, Spaltpilze durch Andämpfen des Hefengutes mittelst eines Dampfmaischholzes auf 60° R. und durch Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure zu unterdrücken. Steht tadelloses Malzgetreide zur Verfügung, so verfährt man nunmehr folgendermafsen: Man maischt ein Hefengut von hoher Consistenz (24 bis 25° Balling) und verwendet dazu süfse, gesiebte Maische, etwas Malz und etwas saures Hefengut bei 46 bis 48° R., wodurch der Verzuckerungsprocefs vervollkommnet wird und eine Aussaat von Säurefermenten stattfindet. Nach vier Stunden dämpft man auf 60° R. an, läfst über Nacht bedeckt stehen und stellt die Hefe um drei Uhr Nachmittags bei 14 bis 15° R. an. Am dritten Tage 7 Uhr Morgens wird die Mutterhefe abgenommen und sofort gekühlt. Die Hefe hatte 16 Stunden Gährzeit, wird in dieser bis auf 11 bis 12° Balling vergohren sein und sich bis auf 21° R. angewärmt haben. Bei 23° R. wird dann die Hefe unter Zusatz von 0,5 Proc. Schwefelsäure vorgestellt.

T. Günther[4]) hat Studien über die *Untersuchung* des *Mehles* zum Zwecke seiner *Backfähigkeit* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Die freien Säuren des Mehles sind Milchsäure mit Spuren von Ameisensäure. 2. Der Gehalt der Mehle von normaler Backfähigkeit an freier (nicht flüchtiger) Säure, auf Milchsäure berechnet, sowie an Zucker (reducirender Substanz) beträgt bei *Weizenmehlen* im Mittel 0,011 Proc. Milch-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 950 (Ausz.). — [2]) Daselbst, S. 951 (Ausz.). — [3]) Daselbst, S. 1004 (Ausz.). — [4]) Daselbst, S. 610 (Ausz.).

säure und 0,053 Proc. Maltose, bei *Roggenmehlen* im Mittel 0,036 Proc. *Milchsäure* und 0,210 Proc. *Maltose.* 3. Der Gehalt der Mehle, aus ausgewachsenem Roggen hergestellt, an freier, nicht flüchtiger Säure beträgt 0,059 bis 0,112 Proc. und an Zucker (Maltose) 0,512 bis 1,09 Proc. 4. Die Versuche zum Zwecke der Prüfung der Mehle hinsichtlich ihrer durch die Diastase veranlafsten Maltosebildungsfähigkeit wurden im Interesse der Erreichung zuverlässiger Resultate in folgender Weise durchgeführt: 2 g Mehl werden mit 100 ccm kaltem Wasser im Porzellanmörser fein zerrieben, dann in einen 260 ccm fassenden Kolben gefüllt und dieser nun in einem Wasserbade genau auf 60° erhitzt. Nach sechsstündigem Erwärmen wird der Kolben dem Bade entnommen, sofort mit kaltem Wasser abgekühlt, auf 260 ccm aufgefüllt, umgehend filtrirt, in 50 ccm des Filtrates die Maltose nach Allihn-Soxhlet bestimmt und auf 100 Thle. Mehl berechnet. 5. Normale backfähige Roggenmehle liefern nach dieser Methode 32,6, resp. 45,1 bis 47,7 Proc. Maltose, schlecht backfähige, aus ausgewachsenem Roggen hergestellte Mehle 48,2 bis 51,3 Proc. Maltose und normale Weizenmehle 11,9 bis 34 Proc. davon. 6. Die in Roggenmehlen enthaltenen Maltose- und Säuremengen fallen für normale Mehle, gegenüber solchen, welche aus ausgewachsenem Getreide hergestellt sind, so nahe zusammen, dafs die Feststellung derselben Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Mehles bezüglich seiner Brauchbarkeit zum Backen nicht bietet. 7. Die bei dem vorbeschriebenen Verzuckerungsprocefs nach sechs Stunden bei 60° erzeugten Maltosemengen geben kein Mittel an die Hand, die Mehlsorten hinsichtlich ihrer Backfähigkeit mit Sicherheit zu charakterisiren. Günther hat schliefslich noch Versuche über das *diastatische Enzym* des Mehles angestellt, welche zu der Vermuthung führten, dafs noch ein anderes Ferment auf die Stärke eingewirkt hat, oder dafs durch die Behandlung mit Alkohol die normale Diastase verändert wurde, und sie die Stärke löslich machende Eigenschaft verloren hat.

W. Sonne[1]) hat die *Gewichtsverminderung der* Darmstädter

[1]) Gewerbeblatt für das Grofsherzogthum Hessen 1888, 400.

Brotsorten beim Lagern bestimmt und gefunden, dafs das Austrocknen der verschiedenen Brotsorten durchaus nicht gleichmäfsig vor sich geht; auch bei dem gleichen Material zeigen sich recht erhebliche Unterschiede. Im Allgemeinen trocknet Weifsbrot rascher aus als Schwarzbrot und ist hierbei auch die Form und Gröfse der Brotlaibe von Einflufs.

G. Sartori[1]) hat mit centrifugirter Milch angefertigtes *Brot* untersucht. Diese *Milch* enthielt 90,30 Proc. Wasser, 0,32 Proc. Fett, 3,96 Proc. Eiweifskörper, 4,64 Proc. Milchzucker und 0,80 Proc. Aschenbestandtheile. Zur Brotbereitung dienten einerseits 24 kg Mehl und 7 kg Wasser (I), andererseits 24 kg Mehl und 7 kg entrahmter Milch (II). Das Brot enthielt:

	I	II	
Wasser	—	—	Proc.
Eiweifskörper	12,97	14,16	„
Stärke	69,79	68,07	„
Dextrin und Glycose	8,54	8,88	„
Fett	1,27	1,39	„
Cellulose	5,71	5,53	„
Aschenbestandtheile	1,72	1,97	„
Phosphorsäure	0,68	0,90	„

C. A. Crampton[2]) berichtete über ausgedehnte *Untersuchungen von Backpulvern.*

J. Tahara und M. Kitao[3]) arbeiteten über die Zusammensetzung der *Shoya* und über die stickstoffhaltigen Substanzen in der japanesischen Sauce „*Shoya*“. 13 verschiedene Shoya-Sorten enthielten im Mittel in 100 ccm: 36,71 g Trockenrückstand, 1,33 g Stickstoff, 3,80 g Glycose, 0,72 g freie Säure (auf Essigsäure gerechnet), 19,45 g Asche, 15,86 g Kochsalz und 0,48 g Phosphorsäure (P_2O_5). In der Shoya finden sich aufserdem Ammoniak und Amine, sowie eine riechende krystallisirte, stickstoffhaltige Substanz; letztere schmilzt bei 213°, ist unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in absolutem

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 16, 269. — [2]) U. S. Departement of Agriculture, Division of Chemistry, Washington Bull. Nr. 13. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 732 (Ausz.).

Alkohol und leicht löslich in 90grädigem Alkohol. 100 ccm Shoya lieferten 0,55 Proc. Proteïnsubstanz und 0,46 Proc. des erwähnten riechenden Körpers.

A. Stift[1]) hat eine Anzahl von *Suppen*- sowie *Gemüseconserven* untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

F. Strohmer[2]) veröffentlichte den Bericht über die Thätigkeit der chemischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie der österreichisch-ungarischen Monarchie aus der Zeit vom 1. Juni 1888 bis 30. April 1889. Von den erhaltenen Analysenergebnissen sind folgende hervorgehoben:

Rosinen.

Traubenzucker	60,45	60,61	60,45 Proc.
Anderweitige Zuckerarten, als Invertzucker berechnet	0,61	0,90	0,87 "

Fleischextract.

	Trockensubstanz	Asche	Stickstoff	Eiweifs-Stickstoff	In Alkohol löslich
Liebig u. Co.	81,87	23,30	8,52	0,19	72,76 Proc.
J. Maggi u. Co. (flüssiges Extract)	31,72	21,53	1,47	—	— "

Conserven von J. Maggi u. Co.

	Wasser Proc.	Trockensubstanz Proc.	Proteïn Proc.	Fett Proc.	Asche Proc.	Verdaulicher Stickstoff Proc.	Von 100 Stickstoffsubstanz sind verdaulich Proc.
Grünerbskräutersuppe	14,43	85,57	10,44	7,49	14,56	1,41	84,55
Grünerbs mit Grünzeug	9,87	90,13	25,25	1,64	2,88	3,85	95,17
Gekochtes Erbsenmehl (gelb)	9,58	90,42	28,31	1,78	2,65	4,29	94,90
Golderbs mit Reis	10,19	89,81	17,31	1,01	1,57	2,55	92,24
Bohnen mit Gerste	10,55	89,45	18,50	7,22	2,46	2,68	90,51
Zea (Mais)	9,05	90,95	30,94	1,65	3,56	4,70	96,03

[1]) Chem. Centr. 1889b, 806 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 531 (Ausz.). — [2]) Chem. Centr. 1889b, 98 (Ausz.).

	Wasser	Trockensubstanz	Eiweifs	Sonstiger Stickstoff	Fett	Stärke	Rohfaser	Asche	Von 100 Thln. Stickstoff sind verdaulich
Conserven von Knorr.									
Gekochtes Erbsenmehl	7,87	92,13	23,44	4,02	1,98	61,93	0,53	2,75	91,26
„ Linsenmehl	9,03	90,97	23,81	5,05	1,94	59,20	0,67	2,44	95,76
„ Bohnenmehl	8,51	91,49	21,50	2,88	2,37	63,73	0,75	3,40	94,41
Knorr's Hafermehl	7,71	92,29	12,19	0,0	7,94	69,43	2,03	1,25	88,88
Gerstenschleimmehl	9,82	90,18	7,81	0,22	1,27	72,03	0,72	1,85	90,42
Grünkernsuppe	9,53	90,47	8,56	1,85	3,28	72,94	1,80	1,68	86,54
Knorr's Grünkernextract . .	6,53	93,47	6,31	2,67	1,62	65,80	0,50	16,19	92,07
Hafergrütze	7,68	92,32	13,13	0,21	8,34	65,60	2,40	1,95	88,53
Tapioca Julienne	11,50	88,50	1,44	2,12	0,69	80,09	1,90	1,60	36,73
Eiergerstl	11,16	89,84	8,56	3,66	1,96	72,56	0,60	0,57	87,29
Julienne, feine Mischung . . .	7,33	92,67	6,63	4,53	1,79	79,00	1,20	5,35	92,99
Conserven von Maggi.									
Grünerbsenkräutersuppe . . .	14,43	85,57	9,35	1,09	7,49	50,46	1,50	14,56	84,55
Grünerbsen mit Grünzeug . .	9,87	90,13	21,69	3,56	1,64	57,35	1,70	2,88	95,17
Gekochtes Erbsenmehl (gelb) .	9,58	90,42	24,31	4,00	1,78	56,40	1,20	2,65	94,90
Golderbsen mit Reis	11,19	89,81	14,50	2,81	1,01	68,01	0,76	1,57	92,24
Bohnen mit Gerste	10,55	89,45	16,56	1,94	7,22	60,28	1,43	2,46	90,51
Zea (Mais)	9,05	90,95	29,81	1,13	1,65	—	—	3,56	95,03

Saccharisirter Stärkesyrup (Dichte bei 17,5° = 1,4198) enthielt 39,36 Proc. Traubenzucker und Maltose, 0,29 Proc. Asche, zeigte +160,70° directe Polarisation nach Soleil-Ventzke resp. +158,40° Polarisation nach Herzfeld'scher Inversion, nach der Vergährung +62,38° und enthielt einen deutlich nachweisbaren Saccharinzusatz [1]).

E. Fricke [2]) untersuchte ein gröblich gemahlenes, mit *Congo-Kaffee* bezeichnetes Pulver. Dasselbe enthielt kein Caffeïn, dagegen in 100 Thln. folgende Substanzen:

Wasser	4,22	Gerbsäure	0,63
Rohproteïn	27,06	Zucker und Dextrin	3,25
Fett	1,19	Stärke	39,74
Holzfaser	19,28	Asche	4,63

Dieses Material entstammte einer *Phaseolus*art und war offenbar vor dem Rösten zur Gewinnung von Mehl ausgemahlen worden. Die später untersuchten tiefschwarzen Bohnen dieser Phaseolusart, welche zur Herstellung des Congo-Kaffees dienten, enthielten in 100 Thln:

Wasser	13,72	Holzfaser	4,41
Rohproteïn	39,82	Stickstofffreie Extractstoffe	37,09
Fett	1,26	Asche	3,7

Die Aschen des Kaffees und der Bohnen enthielten in Procenten:

	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO
Kaffee	26,35	48,60	6,26	8,42
Bohnen	27,00	47,56	6,5	8,76

Derselbe [3]) berichtete über einen neuen *Kunstkaffee*. Diese Substanz gab bei der mikroskopischen Prüfung vorwiegend die Bestandtheile des Lupinensamens neben vereinzelten Oberhautzellen und Härchen des Weizenkornes. Diesem Kunstkaffee war Caffeïn als solches zugesetzt und ergab derselbe bei der Analyse folgende auf Trockensubstanz berechnete Werthe:

Rohproteïn	17,90 Proc.	Zucker	1,99 Proc.
Fett	2,03 "	Sonstige stickstofffreie Extractstoffe	64,04 "
Asche	2,27 "	In Wasser löslich	24,85 "
Holzfaser	10,83 "		
Caffeïn	0,94 "		

[1]) JB. f. 1885, 2098, 2099. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 121. — [3]) Daselbst, S. 310.

Ph. de Clermont[1]) beschrieb einen in der Schweiz in den Handel kommenden *Cacao*, in welchem an Stelle von Zucker Saccharin[2]) vorkommt und der ein empfehlenswerthes Nahrungsmittel für Magenleidende und Diabetiker bildet. Nach Schumacher enthält dieser Cacao 9,89 Proc. Wasser, 6,45 Proc. Asche, 28,78 Proc. Fettsubstanzen, 16,88 Proc. Phosphorsäure in der Asche und 0,76 Proc. Saccharin.

B. S. Proctor[3]) besprach den *Safran nebst seinen Verfälschungen* und gab eine Methode der colorimetrischen Untersuchung dieses Gewürzes an.

E. Lehmann[4]) berichtete über eine in Rufsland vorkommende grobe *Safranfälschung*. Der sogenannte *„orientalische Safran“* dritter Sorte besteht Seiner Untersuchung zufolge der Hauptsache nach aus mit Fuchsin gefärbten Strahlenblüthen der Calendula offic. und enthält nur $^{1}/_{15}$ seines Gewichtes echter Safrannarben.

E. Ferrand[5]) fand in einem *gefälschten Safran* 26 Proc. meist aus *Baryumsulfat* bestehende Asche, 11 bis 12 Proc. Honig und einen Farbstoff (wahrscheinlich Azofarbstoff).

Adrian[6]) hat einen *verfälschten Safran* untersucht. Derselbe bestand aus 56,25 Proc. echtem Safran und 43,75 Proc. eines Gemisches von Borax, Chlornatrium und Ammoniumnitrat.

L. P. Brown[7]) untersuchte aus Stengeln, Blättern und Staub bestehende *Tabakabfälle*. Dieselben enthielten 10,27 Proc. Wasser, 43,4 Proc. Asche, 0,36 Proc. Nicotin, 6,96 Proc. Eiweifskörper und Nitrate, 1,48 Proc. Stickstoff, auf Ammoniak berechnet, 1,187 Proc. Kali, sowie 0,296 Proc. Phosphorsäure.

---

1) Bull. soc. chim. [3] 1, 348. — 2) JB. f. 1885, 2098. — 3) Pharm. J. Trans. [3] 19, 801. — 4) Russ. Zeitschr. Pharm. 28, 293. — 5) Chem. Centr. 1889b, 982 (Ausz.). — 6) Daselbst 1889, 444 (Ausz.). — 7) Am. Chem. J. 11, 37.

Heizung und Beleuchtung.

A. F. Yarrow [1]) hielt einen Vortrag über die Verwendung von leichten *Kohlenwasserstoffen* als *Speiseflüssigkeit für Dampfkessel* beim Betriebe von Booten.

T. T. P. B. Warren [2]) besprach die Prüfung des *Speisewassers für Dampfkessel* und empfahl hierbei, die Entfernung des *Magnesiumchlorides* mittelst Kalk und Aetznatron oder mittelst Kalk und Natriumcarbonat vorzunehmen. Wird das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand in einem Platintiegel auf 120 bis 130° erhitzt, so zeigt das Trübwerden eines mit angesäuerter Silbernitratlösung befeuchteten, auf den Tiegel gelegten Uhrglases an, dafs noch nicht genügende Mengen Soda zugesetzt worden sind.

Abel [3]) hat beobachtet, dafs zu gleicher Zeit von demselben Fabrikanten gelieferte Dampfkessel sich je nach dem Feuerungsmaterial verschieden gut hielten. Bei Heizung mit Sägespänen wurde das *Kesselblech* kaum angegriffen, während das Blech des mit Steinkohlen geheizten Kessels ganz schlecht geworden war.

F. Muck [4]) schrieb, auf eine Bemerkung von F. Fischer im Jahresbericht der chemischen Technologie 1888 hin, eine berichtigende Erwiderung betreffs der *Zerstörungserscheinungen an Kesselblech*, veranlafst durch den Luftgehalt des Speisewassers [5]).

V. B. Lewes [6]) besprach die Bildung des im Wesentlichen aus Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumoxydhydrat bestehenden *Kesselsteines in Schiffskesseln.*

K. Zulkowski [7]) besprach das *Heizverfahren* mit freier Flammenentfaltung nach Siemens.

A. Foss [8]) hat die *Wärmeausnutzung durch Kachelöfen* bestimmt und gefunden, dafs sich für dieselben eine Nutzwirkung

---

1) Dingl. pol. J. 271, 588. — 2) Chem. News 59, 207. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 587 (Ausz.). — 4) Stahl und Eisen 1889, Nr. 8. — 5) JB. f. 1888, 2829. — 6) Chem. News 59, 222, 234. — 7) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 675. — 8) Daselbst, S. 93 (Ausz.).

von 95,5 Proc. berechnen läfst. Fischer bemerkte hierzu, dafs die Art der Verlustberechnung von Foss durchaus unzuverlässig sei.

F. Fischer[1]) schrieb einen sehr interessanten Aufsatz zur Beurtheilung von *Heizungs- und Lüftungsanlagen*, worin Er hauptsächlichst die diesbezüglichen Verhältnisse in den städtischen Schulen berücksichtigte und das nothwendige Untersuchungsverfahren erörterte.

G. Lunge[2]) beschrieb eine abgekürzte Methode zur *Untersuchung (der Wärmeverluste) von Feuerungsanlagen.* Danach kann man von einer Analyse der Kohle oder der Coaks absehen und ebenso die durch Wasserdampf oder schweflige Säure verursachten Wärmeverluste ganz vernachlässigen. Es genügt sogar, einfach die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der *Rauchgase*, um den verursachten Wärmeverlust mit einer für alle praktischen Zwecke genügenden Annäherung festzustellen. Für jedes Kilogramm *Kohlenstoff* wird 1,894 cbm Kohlensäure von 0° und 760 mm Druck entwickelt. Aus der Rauchgasanalyse ergiebt sich bei einem Gehalte von n Volumprocenten Kohlensäure für 1 kg Kohlenstoff: $1{,}854 \frac{(100-n)}{n}$ cbm Sauerstoff + Stickstoff. Ist t' die Temperatur des Rauchgases, t jene der äufseren Luft, c die specifische Wärme eines Cubikmeters Kohlensäure und c' die specifische Wärme eines Cubikmeters Sauerstoff oder Stickstoff (nahe genug = 0,31 anzuschlagen), so ist der Wärmeverlust im Rauchgas für jedes Kilogramm verbrannten Kohlenstoffes, ausgedrückt in Wärmeeinheiten:

$$W.V. = 1{,}854\,(t'-t)\,c + 1{,}854\,(t'-t) \times \frac{(100-n)}{n}\,c'.$$

Da nun der Gesammtbrennwerth von 1 kg Kohlenstoff gleich ist 8080 *W. E.*, so ergiebt der Bruch $\frac{100\,W.\,V.}{8080}$ die Procente des Wärmeverlustes durch die Rauchgase.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 245, 311. — [2]) Daselbst, S. 240.

F. Fischer[1]) hielt einen sehr interessanten Vortrag über *Rauch, dessen Bildung, Verhütung und Beseitigung.*

R. Irvine[2]) hat für die Fabrikation von *Lampenrufs* und zur *Verdichtung der Kohlentheilchen im Rauch* einen kleinen Apparat construirt, in welchem der Rauch zwischen elektrisirten Eisenplatten durchgeführt wird[3]). Fein vertheilter Lampenrufs wird in diesem Apparat innerhalb zwei bis drei Minuten in grofsen Flocken verdichtet.

B. Platz[4]) beobachtete in den Flammröhren und Zugcanälen der mit *Coaksofengasen* geheizten Dampfkessel an den kälteren Theilen einen dichten, *weifsen*, in den heifseren Theilen dagegen einen lockeren, *gelb gefärbten Flugstaub.* Der weifse Flugstaub enthielt: 63,01 Proc. Zinksulfat, 11,23 Proc. Bleisulfat, 4,82 Proc. Kaliumsulfat, 5,54 Proc. Natriumsulfat, 12,22 Proc. Eisenoxydsulfat und 1,62 Proc. unlöslichen Rückstand; der gelbe Flugstaub bestand aus 58,43 Proc. Zinkoxyd, 4,24 Proc. Bleisulfat, 1,12 Proc. Calciumoxyd, 0,75 Proc. Magnesiumoxyd, 8,40 Proc. Thonerde, 5,49 Proc. Eisenoxyd und 17,78 Proc. Kieselsäure.

J. Lew[5]) schrieb einen längeren Bericht über *Feuerungen mit flüssigen Brennmaterialien*, welcher jedoch nur rein technisch-commercielles Interesse besitzt und hauptsächlichst die Beschreibung von Apparaten enthält.

R. Hefelmann und A. Jähn[6]) haben *Steinkohlen aus Natal* untersucht und folgende Resultate erhalten:

Bezeichnung	Spec. Gew.	H_2O	Asche	S	N	C	H	O	Coaks
Heet Dundee	1,4017	1,95	7,32	4,02	0,80	72,99	5,25	11,69	77,54
Smith Dundee II . .	1,3595	1,66	10,03	2,28	1,01	75,32	4,73	7,25	78,52
Smith Dundee I . .	1,3369	1,92	7,35	2,80	1,78	76,65	4,68	7,62	74,66
Meran Comp. VIII .	1,3347	1,64	11,22	1,29	0,94	75,37	4,43	5,90	84,30
Meran Comp. VI . .	1,3673	1,88	12,42	1,71	0,53	75,07	4,29	6,08	82,19
Ramsey	1,4655	1,17	14,18	0,42	1,58	74,18	3,94	4,95	84,03
Elands-Saagte	1,3035	1,18	6,98	3,39	1,03	79,30	4,58	6,93	79,62

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 8, 68, 213. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 377. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2010. — [4]) Chem. Centr. 1889b, 959 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 519 (Ausz.). — [5]) Dingl. pol. J. 272, 364, 385, 441. — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 1190.

W. Thomson[1]) hat den *Heizwerth* von 12 *Steinkohlensorten* unter Mithülfe des von Ihm im Jahre 1886 angegebenen Apparates[2]) bestimmt und denselben mit den aus der Elementaranalyse berechneten verglichen. Diese berechneten und gefundenen Heizwerthe stimmen nahezu überein.

W. J. Macadam[3]) hat in den *Steinkohlen* von Kilmarnock und Methil („Chemise"-Kohle) in Aether und in Chloroform lösliche *fossile Harze* gefunden, von denen der in ersterem lösliche Theil schon unter 100° flüchtig ist. Die Harze hatten nachstehende procentische Zusammensetzung:

	Kilmarnockkohle in		Chemisekohle in	
	Aether löslich	Chloroform löslich	Aether löslich	Chloroform löslich
C . . .	84,275	74,281	57,497	66,700
H . . .	9,361	6,515	7,527	7,315
O . . .	6,364	19,204	34,976	25,985

W. Smith[4]) hielt einen Vortrag über die durch *Naphtalin* hervorgerufenen Verstopfungen der *Gasleitungsröhren*, sowie über die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der *Destillationsproducte*, welche *von* verschiedenen *Kohlen* unter denselben Bedingungen geliefert wurden.

L. T. Wright[5]) hat die *Vertheilung der Bestandtheile* von 100 Thln. Derbishire-Silkstone-*Kohle* bei den *Destillationstemperaturen* von 800 und 1100° angegeben:

Für 800°.

	C	H	S	N	O
Coaks	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28
Theer	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60
Gaswasser	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30
Gas	7,56	2,85	Spur	0,36	1,46
In Reinigungsm. . .	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56

---

1) Chem. Soc. Ind. J. 8, 525. — 2) Nicht in den JB. übergegangen. — 3) Chem. News 59, 1. — 4) Chem. Soc. Ind. J. 8, 949. — 5) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 186 (Ausz.).

Für 1100°.

	C	H	S	N	O
Coaks	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24
Theer	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18
Gaswasser	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30
Gas	8,53	3,42	Spur	0,86	2,30
In Reinigungsm. . .	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93

Die Kohle enthielt:

C	H	S	N	O	Asche
75,71	6,27	1,72	1,72	11,59	2,99

L. Meyer [1]) hat auf Grund der Erfahrung, dafs die Luftbäder den Raum, in welchem sie benutzt werden, sehr stark erwärmen, das ihrer Einrichtung zu Grunde liegende Princip zur Herstellung eines *Gasofens* benutzt. Bei der Beschreibung desselben ergriff Er die Gelegenheit, eine einfache Art, die *Verbrennungswärme des Leuchtgases* zu berechnen, mitzutheilen. Die Molekulargewichte aller Gase desselben in Grammen abgewogen erfüllen 22,312 Liter bei 0° und 0,76 m Luftdruck. Enthält nun irgend ein Gasgemisch in 1 Volum den Bruchtheil x irgend eines Bestandtheiles, so findet sich in dem Volum von 22,312 Litern derselbe Bruchtheil x des Molekulargewichtes. Man braucht demnach nur die molekulare Verbrennungswärme jedes Bestandtheiles mit dem Gehalte eines Volumens des Gemisches an dem betreffenden Stoffe zu multipliciren, um den Antheil dieses Bestandtheiles an der von 22,312 Litern des Gemisches gelieferten Verbrennungswärme zu erhalten. Berechnet man in gleicher Weise den Antheil aller Bestandtheile, und dividirt die Summe derselben durch 22,312, so erhält man die Verbrennungswärme von einem Liter Gas bei 0° und 0,76 m Luftdruck.

Aus mehreren Berichten in Dingler's Journal [2]) über *Neuerungen in der Gasindustrie* konnte Nachstehendes entnommen werden. Zur *Prüfung der Gasreinigungsmasse* auf den Gehalt an Ferrocyanverbindungen empfahl O. Knublauch [3]), die Masse bei 50 bis 60° zu trocknen, dann zu pulvern, zu wägen und mit

---

[1]) Ber. 1889, 883. — [2]) Dingl. pol. J. 273. 563; 274, 265, 540. — [3]) JB. f. 1888, 2694.

Aetzkalilösung zu zersetzen. Nach dem Filtriren wird die gemessene Lösung in eine solche von Eisenchlorid und Salzsäure eingegossen, der Niederschlag von Berlinerblau filtrirt und gut gewaschen, sodann in einem Becherglase mit einer gemessenen Menge Kalilösung zersetzt. Nun prüft man mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelwasserstoff, bei dessen Abwesenheit sofort angesäuert und mit Kupferlösung titrirt werden kann. Ist jedoch Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird derselbe leicht vor dem Titriren durch Schütteln der Flüssigkeit mit geringen Mengen kohlensaurem Blei entfernt. — Zu demselben Zwecke haben C. Moldenhauer und W. Leybold vorgeschlagen, die *Gasreinigungsmasse* mit Aetznatron und Soda zu zerlegen, die filtrirte Lösung abzudampfen, den Rückstand durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu zersetzen und die organische Substanz durch Glühen zu zerstören. Der aus Eisenoxydsulfat und Natriumdisulfat bestehende Glührückstand wird dann in Schwefelsäure gelöst, mit Zink in der Wärme reducirt und das Oxydulsalz mit Chamäleon titrirt. — J. V. Esop [1]) analysirte verschiedene *Gasreinigungsmassen*; Er fand darin 0,85 bis 4,06 Proc. Rhodanwasserstoff (als Eisen- und Ammoniaksalz), an Ferrocyanverbindungen 3,51 bis 9,03 Proc. krystallisirtes Blutlaugensalz, und 1,03 bis 2,42 Proc. Ammoniak. Nach Seinem Vorschlage sollen zunächst in Rührwerken die Rhodanverbindungen durch Wasser ausgelaugt und aus dem Rückstande mit Kalkmilch oder Aetznatronlösung die Ferrocyanverbindungen gewonnen werden. — Nach einem Patente [2]) von C. Estcourt, H. Veevers, Duckinfield, Chester und M. Schwab kann *Kohlengas* oder *Leuchtgas* dadurch von den *Schwefelverbindungen* befreit werden, daſs man dasselbe in geeigneten Apparaten der Einwirkung von gasförmiger oder wässeriger schwefliger Säure und einer Lösung von Chloriden, Sulfaten oder Carbonaten der Alkalien resp. alkalischen Erden aussetzt. — A. Vernon Harcourt beschrieb eine neue Form der *Pentanlampe*. — J. B. Baille und C. Féry haben *photometrische Versuche* mit den üblichen Lichtquellen ausgeführt und dabei

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 305. — [2]) D. R.-P. 45 948.

die Leuchtkraft und den Materialverbrauch derselben gemessen, aus welchen Angaben Sie den Preis der betreffenden Beleuchtungsarten berechneten. Danach sind die Paraffin- oder Stearinkerzen das theuerste Beleuchtungsmaterial. — S. Schiele hat Versuche über den Vergleich der *Amylacetatlampe* mit Normalkerzen ausgeführt, welche ergaben, daſs eine Amyllampenflamme von 40 mm Flammenhöhe die Leuchtkraft von 0,808 deutschen Vereinskerzen bei 50 mm Flammenhöhe, oder von 0,883 englischen Wallrathkerzen bei 45 mm Flammenhöhe (längere Sorte), oder von 0,879 englischen Wallrathkerzen bei 45 mm Flammenhöhe (kürzere Sorte) besitzt. — E. L. Nichols berichtete über den *Fehler*, welcher bei *Messung* einer und derselben *Lichtgröſse*, am gleichen Photometer und unter denselben Bedingungen durch verschiedene Personen sich zeigte. — Dehnhardt berichtete über *Beschädigungen von Asphaltpflaster* durch ausströmendes Leuchtgas. — L. Mond besprach die verschiedenen Methoden der *Gewinnung* von *Ammoniak* bei der Gas- und Coaksfabrikation. — G. Jouanne beschrieb den Proceſs der *Gasbereitung aus Theer* nach Dinsmore[1]). — G. H. Bailey hielt einen Vortrag über die *Schwefelbestimmung in Kohlen.* Nach demselben giebt nur die Eschka'sche Methode[2]) befriedigende Resultate. Wäscht man bei dieser Methode die nach dem Glühen zurückbleibende Masse lediglich mit Wasser aus, so bleibt ein geringer Theil des Schwefels in der Magnesia unbestimmt zurück; man muſs deshalb die ganze Masse in Salzsäure lösen, filtriren und im Filtrate erst mit Chlorbaryum fällen. Die wenige, meist in der Magnesia enthaltene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat abgezogen. — H. Rössler gab einen *Gasofen zum Probeschmelzen* für Flüsse und Glasuren, sowie H. Seger einen *Versuchsofen für keramische Zwecke* an.

S. Lamansky[3]) hat vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen *Gasbrennern* ausgeführt. Hinsichtlich des geringsten Gasverbrauches pro Stunde und Kerze verhalten sich die Schnitt-, Argand- und Regenerativbrenner wie 3:2:1.

---

1) Siehe diesen JB., S. 2820. — 2) JB. f. 1874, 967. — 3) Ann. Phys. Beibl. 13, 164.

F. G. v. Odelstjerna [1]) schrieb ein Gutachten über die *Gaserzeugung* mit wasserhaltigem Brennstoff in Regenerativöfen ohne Condensation.

Nach W. A. Mc. J. Valon [2]) soll das *Leuchtgas* zur *Reinigung* mit Sauerstoffgas innig gemischt, sodann durch mit kaustische Alkalien oder besser Aetzkalk beschickte Gasreiniger geleitet werden.

A. Campbell und W. Boyd [3]) empfahlen die *Reinigung des Leuchtgases* mittelst in Wasser suspendirten Manganhyperoxydes vorzunehmen. Die benutzte, aufser Anderem auch Ammoniak und Schwefel enthaltende Flüssigkeit wird erhitzt, wodurch Kohlensäure und Ammoniak entweichen, welche letztere Substanzen verschiedenen Verwendungen zugeführt werden können. Aus dem schwefelhaltigen Manganschlamm kann der Schwefel durch Extraction gewonnen werden.

W. A. Valon [4]) beschrieb und empfahl die *Reinigung von Leuchtgas* durch Beimengung von Sauerstoff.

M. H. Roustan [5]) gab zum *Reinigen* des *Leuchtgases* eine neue *Reinigungsmasse*, bestehend aus Calciumoxychlorid oder aus Chlorcalcium-Magnesia (gewonnen aus den Mutterlaugen der Salinen), gelöschtem Kalk und Coaksstaub an. Durch Erhitzen zur Rothgluth wird diese Reinigungsmasse unter Entwickelung von Ammoniak wieder belebt. Soll auch der in der ausgebrauchten Masse befindliche Schwefel gewonnen werden, so behandelt man dieselbe vor dem Ausglühen mit Kohlensäure und zersetzt den entweichenden Schwefelwasserstoff in geeigneter Weise. — M. Hilarion [6]) empfahl eine gleich zusammengesetzte *Gasreinigungsmasse*.

H. Kaemmerer [7]) beobachtete, dafs das *Gassperrwasser* in einigermafsen concentrirter Form auf Fische sofort tödtlich wirkt.

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 586 (Ausz.). — 2) Ber. (Ausz.) 1889, 121 (D. R.-P. 45 439). — 3) Chem. Soc. Ind. J. 8, 534 (Engl. Pat. 10 186). — 4) Daselbst, S. 694 (Ausz.). — 5) Ber. (Ausz.) 1889, 155 (D. R.-P. 46 135). — 6) Chem. Centr. 1889a, 768. — 7) Daselbst 1889b, 1030 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 686 (Ausz.).

Sainte Claire Deville [1]) berichtete eingehend über die in der Versuchsgasanstalt der Pariser Gasgesellschaft in den Jahren 1872 bis 1884 angestellten Versuche im gröfseren Mafsstabe, betreffend die Herstellung von *Steinkohlengas* aus 59 verschiedenen Sorten Kohle. Diese Versuche ergaben, dafs mit dem Anwachsen des Sauerstoffs in der Kohle auch die flüchtigen Bestandtheile, die Dichte des Gases, seine Leuchtkraft, der Kohlensäure-, Kohlenoxyd- und Sumpfgasgehalt desselben, ferner der Gehalt des letzteren an schweren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, endlich der Theer und das Gaswasser eine Zunahme erfahren. Dagegen nehmen mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohle das Coaksvolumen und die Temperatur durch Verbrennen der Coaks in den Retortenöfen ab. Unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Kohle sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Schwefelgehalt und der Aschengehalt der Kohlen. Die besten *Gaskohlen* enthalten 76,85 Proc. Kohlenstoff, 4,83 Proc. Wasserstoff, 7,80 Proc. Sauerstoff und Stickstoff, 3,31 Proc. Wasser, 7,21 Proc. Asche, sowie 33,80 Proc. flüchtige Bestandtheile.

J. Carr [2]) beschrieb den *Dinsmore-Procefs* [3]) zur *Erzeugung von Leuchtgas* (*Theervergasung*), wie derselbe in Widnes ausgeübt wird, und theilte von W. Foster ausgeführte Analysen des dortigen Leuchtgases mit. Nach Letzterem enthält das reine Dinsmoregas, dessen spec. Gewicht auf Luft bezogen 0,428 beträgt, in 100 Vol.: Kohlensäure 0,23 Vol., schwere Kohlenwasserstoffe 6,76 Vol., Kohlenoxyd 8,10 Vol., Grubengas 40,34 Vol., Wasserstoff 43,98 Vol. und Stickstoff 0,59 Vol. — Dieses Gas wird, gemischt mit dem doppelten Volumen gewöhnlichem Leuchtgas, zur Strafsenbeleuchtung benutzt.

J. Lang [4]) hat anschliefsend an die Arbeiten von Naumann und Pistor [5]) die Frage nach der Abhängigkeit der bei der *Wassergas-* und *Heizgasbereitung* stattfindenden Umsetzungen von der Temperatur studirt. Hierbei dienten zur Messung der Tem-

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 526 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 549 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 972 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 960. — [3]) Nicht in den JB. übergegangen. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 334 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 186 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1885, 454 ff.

peraturen von oberhalb 600° Platinstäbchen, an welche Perlen verschiedener Salze angeschmolzen waren. Bei Temperaturen von 703 bis 814° wirken *Kohlensäure* und *Methan* nur schwach auf einander ein; erst oberhalb 954 bis 1054° wird mehr Kohlenoxyd in steigendem Maſse mit der Temperaturerhöhung gebildet, wobei in Folge des sich schon bei niedrigerer Temperatur zersetzenden Methans Kohle abgeschieden wird. Bei der Einwirkung von Methan auf Wasserdampf innerhalb einer Temperatur von 954 bis 1054° entstand neben wenig Kohlensäure unter Abscheidung von Kohle ziemlich viel Kohlenoxydgas und reichlich Wasserstoff ($CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$). Weitere Versuche ergaben, daſs die Temperatur bei der Bildung von Kohlendioxyd aus Kohlenstoff und Sauerstoff (500°) nicht hinreicht, um die Verbrennung von Kohlenoxyd zu bewirken, daſs also die Möglichkeit der ursprünglichen Bildung von Kohlenoxyd und der nachträglichen Verbrennung desselben zu Kohlensäure ausgeschlossen war. Ebenso unzweifelhaft ist bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle der erste Proceſs derjenige der Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff, da der Wasserdampf bei einer Temperatur von 600°, bei welcher obige Umsetzung eintritt, das Kohlenoxyd noch nicht zu oxydiren im Stande ist. Erst in einem zweiten Proceſs, bei höherer Temperatur, wird dann die Kohlensäure durch Kohle zu Kohlenoxyd reducirt. Ein reichlicheres Vorkommen von Kohlensäure im Wassergas kann demnach seinen Grund nur darin haben, daſs ungenügende Mengen poröser, glühender Kohle vorhanden sind. Daſs lediglich eine unterste Grenze der Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd erreicht werden kann, liegt an der Unvollständigkeit aller diesbezüglichen chemischen Vorgänge, wovon sich Lang durch specielle Versuche überzeugt hat.

L. Bell [1]) hielt einen Vortrag über das *Wassergas.*

Im Chemischen Centralblatt [2]) wurde der Erlaſs der preuſsischen Ministerien für Medicinalangelegenheiten und für Handel und Gewerbe vom 25. Mai 1889, betreffend die Verwendung des *Wassergases* für Heiz-, Beleuchtungs- und Brennzwecke angeführt.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 761, 869. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 882.

L. Bell[1]) hielt vor der Versammlung des „Iron and Steel Institute“ in Paris einen Vortrag gegen die übertriebene Werthschätzung des *Wassergases*. An diesen Vortrag schlofs sich eine lebhafte Discussion, an welcher sich Wildy, Dowson, Loomis, Fox, Kupelwieser, F. Abel, F. Siemens und L. Bell betheiligten.

Im Moniteur scientifique[2]) wurden die Arbeiten von J. Lang[3]) und die vergleichenden Studien von F. Fischer[4]) über *Wassergas* wiedergegeben.

E. Schilling[5]) besprach die Darstellung, Zusammensetzung und Verwendung von *Dowsongas*. Dieses von Dowson schon im Jahre 1883 angegebene Gas findet Verwendung zu Heizzwecken und namentlich zum Betriebe von Gasmotoren; es wird bereitet, indem überhitzter Wasserdampf gleichzeitig mit einem gewissen Quantum Luft durch einen Injector unter den Rost eines Generators eingeblasen wird, der mit Anthracit gefüllt ist. Das erzeugte Gas ist ein Gemenge von Generatorgas mit Wassergas und enthält 6,0 Proc. Kohlensäure, 23,0 Proc. Kohlenoxyd, 17,0 Proc. Wasserstoff, 2,0 Proc. Methan und 52,0 Proc. Stickstoff.

F. J. Rowan[6]) hielt einen Vortrag über die *Flamme*, an welchen sich eine Discussion[7]) knüpfte.

Wedding[8]) hat *photometrische Untersuchungen* mit den *elektrischen Bogenlampen* ausgeführt, welche in Berlin „Unter den Linden“ verwendet werden. Diese Arbeit gestattet keinen Auszug.

A. Jaksch[9]) empfahl für die Herstellung von *Signallichtern* für Schiffe und Leuchtthürme eine Mischung aus 30 Thln. salpetersaurem Baryt, 20 Thln. Magnesiumpulver, 4 Thln. Schwefelblüthe und 7 Thln. Rindstalg. Eine mit dieser Mischung hergestellte, in Zinkblech eingeschlagene Kerze von 10 cm Höhe und 8 cm Durchmesser giebt während 20 Secunden ein Licht von ungefähr 20000 Kerzen.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1006 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 605 (Ausz.). — [2]) Monit. scientif. [4] 3, 385, 395. — [3]) JB. f. 1888, 2833 f. — [4]) Daselbst, S. 2830. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 111 (Ausz.); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 391 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 532 (Ausz.). — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 179. — [7]) Daselbst, S. 267. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 392 (Ausz.). — [9]) Chem. Zeitg. 1889, 265.

Herrburger [1]) empfahl zur Herstellung einer *selbstleuchtenden Anstrichmasse* für Papier 40 g doppeltchromsaures Kali, 450 g Gelatine und 500 g Schwefelcalcium im trockenen Zustande innig zu verreiben und hierauf je einem Theile dieser Mischung 2 Thle. heifses Wasser hinzuzusetzen. Um einen gleichmäfsigen Ueberzug auf Papier zu erlangen, sollen die mit dieser Masse bestrichenen Papiere durch einen Calander oder eine Satinirmaschine gehen. Um einen anderen selbstleuchtenden Anstrich zu gewinnen, kann man 100 Thle. kohlensauren oder phosphorsauren Kalk (durch Glühen von Muscheln, besonders der Tridama und Sepia erhalten) mit 100 Thln. gebranntem Kalk, 25 Thln. calcinirtem Seesalz, 25 bis 50 Proc. der ganzen Masse Schwefel und 6 bis 7 Proc. eines Farbstoffes, bestehend aus einer Schwefelverbindung von Baryum, Calcium, Strontium, Magnesium und Aluminium oder Uran mischen, sowie dem Gemenge einen Firnifs zusetzen. Wasserdichtes *leuchtendes Papier* erhält man aus 100 Thln. Wasser, 40 Thln. Papierzeug, 10 Thln. phosphorescirendem Pulver, 1 Thl. Gelatine und 1 Thl. doppeltchromsaurem Kali.

L. Jawein [2]) besprach die *Naphtalichte*, welche aus Kerosin, Stearin und Ammoniak hergestellt werden. A. Thillot untersuchte diese Naphtalichte und fand in denselben 75 Proc. Stearin, 20 Proc. Kerosin, 4,5 Proc. Wasser und etwas mehr als 0,5 Proc. Ammoniak. Ein Uebelstand dieser Lichte liegt darin, dafs sie beim Lagern einen sehr bedeutenden Theil des Kerosins durch Verdunsten verlieren.

S. Taubes-Bârladu [3]) beschrieb die *Erdölquellen Rumäniens* und die Verarbeitung des dort gewonnenen Erdöles. Das walachische Oel enthält 20 bis 23 Proc. Paraffin und etwa 15 Proc. Benzin. Man unterscheidet zwei Sorten Rohöl: das „Pacura" von 25 bis 33° und das „Titeu" von 34 bis 45°; letzteres liefert 78 Proc. Brennöl. Die rumänischen Erdöle von Moinesti und Casin haben eine Explosionstemperatur von 17 bis 19°. Nach Poni beginnen alle rumänischen Oele bereits vor 80° zu sieden,

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 334 (Ausz.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 759. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 605.

und unterhalb 150° destilliren bereits sehr grofse Mengen. — C. Istrati führte eine Untersuchung dieser Erdöle aus, welche ergab, dafs mindestens 50 Proc. der rohen Körper als Leuchtöle zu betrachten sind.

D. Mendelejeff [1]) besprach die Lage und die Aussichten der *kaukasischen Petroleumindustrie.*

P. T. Austen [2]) machte in einem Vortrage auf die Gefahren des Eisenbahntransportes von *Rohpetroleum* aufmerksam.

Anderson [3]) entwickelte in einer Rede über den *Ursprung des Petroleums* [4]) die Ansicht, dafs das Mineralöl sich durch Einwirkung von Wasser auf die Kohlenstoffverbindungen des Eisens und anderer Metalle im Erdinneren gebildet habe.

R. Romanis [5]) beschrieb das Vorkommen, die Verarbeitung und die Eigenschaften des *Petroleums von Birma.*

Im Moniteur scientifique [6]) wurde die *Behandlung der Mineralöle* mit Schwefelsäure für die Fabrikation von *Vaseline* [7]) und *Schmierölen* beschrieben.

Brack [8]) überreichte der Société d'encouragement in Paris eine Beschreibung der Erzeugung von *festem Petroleum* nach Terrier und Mercier. Dieses in Briquettenform hergestellte Brennmaterial entflammt nur beim directen Contact mit einer Flamme und verflüssigt sich erst gegen 100°. Dessen Heizwerth soll dreimal so grofs sein als jener des Oeles, und soll dasselbe nur wenig Rückstand beim Verbrennen hinterlassen.

Nach W. H. Pitt und G. H. van Fleck [9]) sollen zum *Entschwefeln von Erdölen*, welche einen knoblauchartigen Geruch besitzen, die heifsen Dämpfe dieser Oele über erhitztes Eisen oder Kupfer in geeigneten Apparaten geleitet werden.

J. J. Redwood [10]) bestimmte die *specifischen Gewichte von Paraffinen* bei verschiedenen Temperaturen, wobei Er fand, dafs

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 753. — [2]) The Engineering and Mining Journal, New York, 27. October 1888. — [3]) Monit. scientif. [4] 3, 1382. — [4]) Vgl. Engler, JB. f. 1888, 2839 f. — [5]) Chem. News 59, 292. — [6]) Monit. scientif. [4] 3, 591. — [7]) JB. f. 1882, 1338, 1458, 1465, 1466; f. 1883, 132, 133. — [8]) Monit. scientif. [4] 3, 372. — [9]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 130 (D. R.-P. 45958). — [10]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 162.

dieselben im Allgemeinen mit dem Schmelzpunkte der Verbindungen steigen. Nur zwei Paraffine (vom Schmelzpunkte 122,75 und 122,25° F.) erwiesen sich im festen Zustande schwerer, im geschmolzenen jedoch nicht unbedeutend leichter als solche vom niedrigeren Schmelzpunkte.

E. A. Partridge[1]) hat mehrere *amerikanische Erdöle* auf ihren Gehalt an *Protoparaffin* (durch Extraction gewonnen) und an *Pyroparaffin* (durch Destillation gewonnen) nach der Methode von Zaloziecki[2]) untersucht.

W. W. Staveley[3]) hat das Auftreten *leichter Paraffine* in den schweren Antheilen des Destillates aus Kohlentheer beobachtet.

E. v. Boyen[4]) hat das sogenannte *Rückstandsparaffin* untersucht und in demselben *Picen*[5]) gefunden, welches auch der Träger der grünen Farbe dieses Paraffins ist. Zur Entfernung dieses grün gefärbten Kohlenwasserstoffes aus dem Paraffin kann man mit Vortheil nur rauchende Schwefelsäure (2 bis 3 Proc.) verwenden.

D. R. Steuart[6]) hielt einen Vortrag über die *Fabrikation des Paraffinöls.*

A. Künkler[7]) hat die *Zähflüssigkeit von Mineralschmierölen* verschiedenster Herkunft im Engler'schen Viscosimeter[8]), sowie auch das specifische Gewicht, den Beginn der Dampfentwickelung, den Entflammungspunkt und Brennpunkt, die Erstarrungstemperatur, die Menge der bis 310° übergehenden Antheile und die Farbe im durchfallenden und auffallenden Lichte dieser Oele bestimmt. Die Resultate sind tabellarisch geordnet worden und zeigen, daſs der Flammpunkt und die Viscosität der Oele nicht in directer Beziehung stehen und daſs die Bestimmung der Viscosität die sicherste Grundlage zur Beurtheilung eines Mineralschmieröles bietet.

---

[1]) Chem. News 60, 18; Chem. Soc. Ind. J. 8, 535 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1888, 2566, 2842 f. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 1108. — [4]) Daselbst, S. 29, 64, 93. — [5]) JB. f. 1880, 470 f. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 100. — [7]) Dingl. pol. J. 274, 276, 323. — [8]) JB. f. 1885, 2183.

A. Gawalowski [1]) untersuchte mehrere *Maschinenschmier-Mineralöle* und ein *Olivenöl*, welches die damit geschmierten Maschinen nahezu zu Grunde gerichtet hätte. Letzteres besafs ein spec. Gewicht von 0,91718 bei 15° und enthielt 0,20 Proc. Wasser nebst bei 100° flüchtigen Stoffen, 0,0024 Proc. freie Schwefelsäure, 0,2700 Proc. unverseifbares Fett, 3,6100 freie, sehr leicht verseifbare Fettsäuren und 95,9176 Proc. Neutralfett. Die Untersuchung der Mineral-Maschinenschmieröle ergab folgende Werthe:

	Gorlice	Gorlice	Gorlice	Ragosine
Spec. Gewicht bei 15°	0,9296	0,9236	0,906	0,9056
Wasser und bei 100° flüchtige Stoffe	3,4200	3,4200	4,920	0,3200
Verseifbare Antheile	0,1200	0,1600	0,790	—
Reines Mineralöl	96,4600	96,4200	95,290	99,6800

Holde [2]) beschrieb die Prüfung des *Entflammungspunktes von Mineralschmierölen* mit einem von A. Martens angegebenen Apparat.

Platz [3]) besprach die sehr mangelhafte Art der *Erdwachsgewinnung in Boryslaw.*

B. Lach [4]) berichtete über die Versuche der Verarbeitung von *kaukasischem und amerikanischem Ozokerit* in der Fabrik von Lach, Morpurgo und Benesch zu Treviso. Das kaukasische Erdwachs ergab nur ein Ceresin von zweiter Qualität; aus dem amerikanischen konnte mit Vortheil nur Paraffin, aber kein Ceresin gewonnen werden.

Oele; Fette; Harze; Gummi; Theerproducte.

Nach A. Wilson [5]) kann eine *Seife* neben *freiem Alkali* noch *unverseiftes Fett* enthalten; löst man eine solche Seife in

[1]) Gewerbeblatt f. d. Grofsherzogthum Hessen 1888, 293. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 734. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 185 (Ausz.). — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 831. — [5]) Chem. News 59, 40, 280; Monit. scientif. [4] 3, 1079.

Alkohol, so wirkt das freie Alkali sofort verseifend auf das Fett ein. Er zog es daher vor, das Gesammtalkali der Seife mit Normalsäure und Methylorange zu bestimmen, sowie dann die zur Neutralisation der abgeschiedenen Fettsäuren benöthigten Mengen Alkali festzustellen. Die Menge des an Kieselsäure oder Kohlensäure gebundenen Alkali's mufs hierbei in Betracht gezogen werden.

W. Roediger [1]) hat zur Erzielung *harter Seifen* aus harzsaurem Natron vorgeschlagen, das Aussalzen des letzteren in Gegenwart von viel kohlensaurem Alkali zu bewirken.

F. Jean [2]) beschrieb die *Dissociation der Glyceride* vermittelst Wasser unter hohem Druck, wie dieselbe in der Stearinfabrik l'Étoile nach einem Verfahren von Milly ausgeübt wird.

Granval und Valser [3]) beschrieben die *Oleïnsäure des Handels*, ihre Verfälschung durch Linoleïnsäure, deren Nachtheile und die Mittel zu ihrer Erkennung.

Nach einem von Frank [4]) gehaltenen Vortrage üben einzelne bei der Destillation von bituminösen Schiefern gewonnene Producte auf *Pflanzenfasern* eine stark reinigende und bleichende Wirkung aus, wenn sie denselben beim Kochen zugesetzt werden. Ueber die wissenschaftliche Begründung und Erklärung dieses merkwürdigen *Oelbleichprocesses* ist man noch im Unklaren.

E. Geissler [5]) hat ein *Entscheinungspulver* angegeben, welches bestimmt ist, den fluorescirenden *Oelen* die Fluorescenz zu benehmen, damit dieselben in Mischungen nicht auf den ersten Blick schon erkannt werden. Dieses Pulver besteht aus *Nitronaphtalin*; auch *Nitrobenzol* benimmt den Oelen die Fluorescenz.

L. Archbutt [6]) hat eine gröfsere Anzahl von *Olivenölen* untersucht. Es erwiesen sich von 70 spanischen Oelen 10, von 30 italienischen Oelen 1 und von 22 sicilianischen Oelen 13 als verfälscht. Der Gehalt an freien Fettsäuren betrug in den

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 155 (D. R.-P. 45 960). — [2]) Monit. scientif. [4] 3, 1350. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 492 (Ausz.). — [4]) Daselbst 1889b, 425 (Ausz.). — [5]) Daselbst 1889a, 198 (Ausz.). — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 685.

spanischen Oelen 1,5 bis 25,1, in den italienischen 0,9 bis 25,2 und in den sicilianischen 0,5 bis 16,6.

Die Arbeit von K. Hazura und A. Grüssner [1]) über das *Ricinusöl* wurde im Moniteur scientifique [2]) wiedergegeben.

G. M. Beringer [3]) untersuchte die *Mandelöl*sorten des Handels mit Rücksicht auf die Vorschriften der Pharmakopöen der Vereinigten Staaten und des Deutschen Reiches (Farbe einer Mischung von 2 Tropfen Schwefelsäure und 8 Tropfen Oel; Verhalten einer Mischung von 12 Thln. Oel, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. rauchender Salpetersäure; Verhalten gegen $^1/_3$ Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42; Farbenveränderung mit Salzsäure und Zucker; Farbenveränderung mit Salzsäure vom spec. Gewichte 1,20). Das spec. Gewicht des Oeles wurde zu 0,9128 bis 0,9220 gefunden, die Jodabsorption schwankte zwischen 91,586 und 109,802. Von den 14 untersuchten Sorten schienen danach nur 3 reines Mandelöl zu enthalten.

K. Hazura und Grüssner [4]) haben das *Erdnufsöl* [5]), *Mandelöl* und *Sesamöl* untersucht, sowie auch das *Olivenöl* einer erneuerten Prüfung unterzogen. Für das Erdnufsöl ergab sich Folgendes: 1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnufsöles entstehen *Sativinsäure*, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, *Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$, und wahrscheinlich auch *Dioxypalmitinsäure*, $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$. 2. Demnach bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnufsöles aus *Linolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, Oelsäure und wahrscheinlich auch *Hypogäsäure*. 3. Erdnufsöle verschiedener Abstammung enthalten übrigens verschiedene Mengen Hypogäsäure, so dafs es manchmal schwierig wird, diese letztere zu isoliren. Die Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Mandelöls und Sesamöls mit Kaliumpermanganat ergab die Bildung von Sativinsäure und Dioxystearinsäure, woraus folgt, dafs diese Oele neben dem Glycerid der Oelsäure noch jenes der Linolsäure enthalten. Ein Olivenöl, welches die Jodzahl [6]) 83

[1]) JB. f. 1888, 1928 ff., 2385. — [2]) Monit. scientif. [4] 3, 492. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 470 (Ausz.). — [4]) Monatsh. Chem. 10, 242. — [5]) Vgl. JB. f. 1855, 520; f. 1866, 323. — [6]) JB. f. 1883, 1823.

ergeben hatte, erwies sich bei der Untersuchung als aus 13 Proc. Glyceriden gesättigter Fettsäuren und 87 Proc. ungesättigter Fettsäuren bestehend.

K. Hazura[1]) hat das *Sonnenblumenöl* untersucht und gefunden, dafs dasselbe hauptsächlich aus den Glyceriden der *Linolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, und der Oelsäure besteht.

J. Herz[2]) besprach die *Mannheimer Cocosnufsbutter*, welche aus Cocosnufsöl durch Behandeln mit Alkohol erhalten wird, und die als Ersatz für Naturbutter dient. Zur sicheren Erkennung der Cocosnufsbutter für sich und im Gemenge mit Naturbutter dient die Köttsdorfer'sche Prüfung[3]) (Cocosnufsbutter giebt die Grade 260,55, Naturbutter 227), sowie besonders die Bestimmung des Schmelzpunktes (Cocosnufsbutter schmilzt bei 26,5 bis 26,7°, Naturbutter bei 33 bis 38,2°).

P. Treutler[4]) beschrieb in einem längeren Aufsatze die Industrie der *Cocos-*, *Palm-* und *Palmnufsöle*, speciell deren Gewinnung, Verseifung und Werthbestimmung.

C. Ferrier[5]) hat das *Zwergpalmenöl* (von Elaeis guineensis), sowie das *Copraöl* (von Cocos nucifera) untersucht und gefunden, dafs die aus denselben abgeschiedenen Fettsäuren (10 g) mehr Normalkalilauge (21,8 resp. 23,6 ccm) zur Absättigung brauchen, als die Fettsäuren anderer Oele (für die gleiche Menge von Fettsäuren brauchen zur Neutralisation: Baumwollöl 18,4 ccm, Arachisöl 17,8 ccm, Olivenöl 18,0 ccm, Sesamöl 17,7 ccm, Talg 17,6 ccm, Schweinefett 17,4 ccm, gewöhnliches Palmöl 18,0 ccm und Harz 13,2 ccm Normalkalilauge). Die Fettsäuren von Zwergpalmenöl und Copraöl gaben bei der Destillation nur Spuren von Säuren der Oxalsäurereihe, während jene der anderen Oele oder Fette besonders reichliche Mengen *Sebacylsäure* bei der trockenen Destillation lieferten. Durch letzteres Verhalten können Verfälschungen der erstgenannten Oele erkannt werden.

R. Grimshaw[6]) besprach die industrielle *Verwerthung* des

---

[1]) Monatsh. Chem. 10, 190. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 264. — [3]) JB. f. 1879, 1076. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 764 (Ausz.). — [5]) Monit. scientif. [4] 3, 1074. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 225 (Ausz.).

Baumwollsamenöls, insbesondere in der Seifenfabrikation, als Brennöl, zum Verpacken von Sardinen, zur Kerzenfabrikation, beim Anlassen von Stahl, in der Schmalzfabrikation und als Speiseöl.

E. Valenta[1]) untersuchte das *Ucuhuba-Fett* (auch Urucuba-Fett) in Bezug auf seinen Werth für die Zwecke der Seifen- und Kerzenfabrikation. Das gelbbraune, durch Pflanzentheile, ätherisches Oel u. s. w. stark verunreinigte Fett schmolz bei 39°. Das ätherische Oel und eine geringe Menge flüchtiger Säuren konnten dem Fette durch Behandeln mit Wasserdampf entzogen werden. Das Fett enthielt 93,4 Proc. Gesammtfettsäuren und 8,8 Proc. freie Fettsäuren. Die durch Verseifen erhaltenen Rohfettsäuren schmolzen bei 46°, ihr Verseifungswerth war 219 bis 220, ihre Jodzahl 9,5 [2]). Aufserdem enthielt das Fett einen braunen, harzartigen Stoff, geringe Mengen von Pflanzenwachs und eine braune indifferente Substanz. Die Untersuchung ergab schliefslich, dafs das rohe Fettsäuregemenge aus 89,46 Proc. Myristinsäure, Harz, Wachs u. dergl. und 10,54 Proc. Oelsäure besteht, welche Zusammensetzung für die Verwendbarkeit dieses Fettes in der *Kerzen*fabrikation spricht.

Im Moniteur scientifique [3]) wurde die Arbeit von K. Hazura[4]) über die *nichttrocknenden Oele* wiedergegeben.

Nach Kehrer[5]) bedient man sich zur *Darstellung trocknender Oele* beim Verkochen derselben des von Castelhaz [6]) beschriebenen *Manganoxalates*.

G. H. Hurst[7]) beschrieb die Abstammung, Zusammensetzung und Verarbeitung des *Yorkshire-Fettes* (*Wollfettes*). Dieses Fett besitzt ein spec. Gewicht von 0,9391 bis 0,9570 bei 15,5° und enthält 0,94 bis 1,53 Proc. Wasser, 18,61 bis 26,43 Proc. Fettsäuren, 16,86 bis 68,62 Proc. neutrales Oel, 11,68 bis 55,74 Proc. nicht verseifbares Oel, sowie Spuren bis 0,18 Proc. Asche.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 3; Monit. scientif. [4] 3, 502. — [2]) JB. f. 1883, 1823. — [3]) Monit. scientif. [4] 3, 494. — [4]) JB. f. 1888, 2383. — [5]) Chem. Centr. 1889b, 429 (Ausz.). — [6]) JB. f. 1888, 1747. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 90; Monit. scientif. [4] 3, 536.

H. W. Wiley [1]) berichtete eingehend über die Methoden der *Untersuchung von Speck* und seiner Verfälschungen.

W. Thörner [2]) hat eine Anzahl *Fette* untersucht und auch den *Brechungsexponenten* einiger Fettproben bei 60° mit Hülfe des Refractometers von Pulfrich bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

	Hammeltalg Proc.	Rindstalg Proc.	Schweineschmalz Proc.	Palmöl, roh Proc.	Palmkernöl Proc.	Gemisch von Rindstalg und Palmkernöl 1 : 1 Proc.
Schmelzpunkt des Fettes .	55,0	48,0	37,5	25,0	28,0	29,0
„ der Fettsäuren	49,0	43,0	29,0	46,0	15,0	20,0
Erstarrungspunkt d. Fettes	41,0	35,0	28,0	38,0	26,0	28,5
Spec. Gewicht bei 100° . .	0,8580	0,8585	0,8605	0,8605	0,8665	0,8630
Asche	0,1	0,04	0,03	0,3	—	—
Flüchtige Fettsäuren, entsprechend $^1/_{10}$ Alkali . .	ccm 0,4	ccm 0,4	ccm 0,4	ccm 0,22	ccm 2,3	ccm 2,0
Jodzahl des Fettes	32,7	41,8	50,5	53,9	14,9	27,2
„ der Fettsäuren . .	29,2	37,7	42,4	43,8	16,3	26,6
Verseifungswerth	195,2	201,3	195,2	201,3	231,0	214,2

Brechungsexponenten:

Wasser, zur Controlle	1,3287
Hammeltalg	1,4504
Rindertalg	1,4527
Schweineschmalz	1,4539
Palmöl (roh)	1,4501
1 Thl. Rindertalg + 1 Thl. Palmkernöl	1,4463
Palmkernöl	1,4435
Baumwollsamenöl	1,4570
Olivenöl	1,4548
Butterfett, ausgeschmolzen	1,4477

C. A. Crampton [3]) hat die *specifischen Gewichte* und die mittleren *Ausdehnungscoëfficienten* verschiedener *Fette und Oele* bestimmt und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

[1]) U. S. Departement of Agriculture, Division of Chemistry, Washington Bull. Nr. 13. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 309. — [3]) Am. Chem. J. **11**, 232.

	t	Dt auf Wasser von 4⁰ bezogen	t'	Dt' auf Wasser von 4⁰ bezogen	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient
Schweinefett, Leber	40⁰	0,89769	190⁰	0,80940	0,0007649
„ Eingeweide	40	0,89725	190	0,80780	0,0007761
„ Haut	40	0,89906	190	0,80977	0,0007729
Rindsfett von den Hoden	50	0,89113	190	0,80754	0,0007773
Oleostearin, käuflich	50	0,88730	200	0,79977	0,0007681
Baumwollsamenstearin	40	0,90403	190	0,81154	0,0007976
Baumwollsamenöl, roh I	23	0,91595	190	0,81583	0,0007724
„ roh II	23	0,91791	190	0,82038	0,0007491
„ Sommeröl	23	0,91636	190	0,81486	0,0007838
„ Winteröl	23	0,91625	190	0,81424	0,0007883
„ gereinigt	23	0,91714	190	0,81390	0,0007973
Olivenöl I	23	0,91126	190	0,80885	0,0007953
„ II	23	0,91081	190	0,81003	0,0007829

Stockmeier [1]) besprach die *Ranzidität der Speisefette* und forderte von einem Speisefett, dafs dasselbe nicht mehr als acht Säuregrade nach Köttsdorfer [2]) besitze. — Hierzu machten Ganther und Halenke einige Bemerkungen.

C. Engler [3]) hat Seine Studien [4]) über die *Zersetzung der Fettstoffe beim Erhitzen unter Druck* fortgesetzt und zunächst die Mengenverhältnisse der dabei entstehenden Producte, sowie die Zusammensetzung der auftretenden Gase zu bestimmen gesucht. Die mit Fischthran und Oelsäure ausgeführten Versuche ergaben, dafs mit steigendem Druck der Kohlensäuregehalt der Dissociationsgase ab-, der Wasser- und Sumpfgasgehalt zunimmt. Der hierbei zugleich gefundene hohe Gehalt an Kohlenoxydgas beweist, dafs die Destillation noch bei zu hoher Temperatur und zu niedrigem Drucke stattgefunden hatte. Fischthran vom Men-

[1]) Chem. Centr. 1889b, 1031. — [2]) JB. f. 1879, 1076. — [3]) Ber. 1889, 592; Dingl. pol. J. 271, 515, 572; Zeitschr. angew. Chem. 1889, 183 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1888, 2839 f.

hadenfisch und synthetisches Trioleïn gingen bei einmaliger Destillation mit Ueberdruck schon zum gröſsten Theil in Kohlenwasserstoff über. In dem Druckdestillat des Thranes hat Seidner noch nachgewiesen: Secundäres Hexan (Diisopropyl), secundäres Heptan (Aethylisoamyl), normales Octan, secundäres Octan (Diisobutyl), normales Nonan. Die Fraction 140 bis 300° des Rohdestillates aus Thran ergab nach der üblichen technischen Reinigung ein vorzügliches Brenn*petroleum* vom spec. Gewicht 0,802. Das unter zehn Atmosphären Druck erhaltene Destillat aus synthetischem Trioleïn besaſs starke Fluorescenz und ein spec. Gewicht 0,780, enthielt 2,5 Proc. verseifbare Theile und gab ab: an Wasser 1,6 Proc., an Natronlauge 2,0 Proc., an englische Schwefelsäure 15,0 Proc. und an schwach rauchende Schwefelsäure 10,0 Proc. In dem nicht aufgenommenen Rest konnte normales Hexan und normales Heptan nachgewiesen werden.

W. H. Snow [1]) besprach die Priorität der Veröffentlichung der *Jodabsorption* durch *ätherische Oele* behufs Entdeckung von *Verfälschungen.* Er erhielt mit dieser Methode sehr günstige Resultate beim *Pfefferminzöl.*

Nach Sels [2]) eignet sich zum Tödten des *Cements*, um das Abblättern des darauf erfolgenden *Oelanstriches* durch die Alkali- und Kalkverbindungen des Cements zu verhüten, die *Leinölfettsäure* an Stelle des bisher benutzten Eisenvitriols.

F. M. Horn [3]) hat zwei Sorten von *schwarzem Einlaſswachs*, welches in der Möbeltischlerei Anwendung findet, untersucht. Das weichere Muster bestand aus Ceresin, während das härtere etwa 85 Thle. Ceresin und 15 Thle. Carnaubawachs enthielt.

Schimmel und Co. [4]) veröffentlichten einen Bericht über *ätherische Oele.* Danach rührt die grüne Farbe des *Bergamottöles* von der Aufbewahrung in schlecht verzinnten kupfernen Estagnons her. *Campheröl* enthält folgende Bestandtheile:

---

[1]) Chem. News 60, 245 (Corresp.). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 696. — [3]) Daselbst, S. 831. — [4]) Chem. Centr. 1889 a, 590 (Ausz.).

	Siedepunkt		Siedepunkt
Pinen	158 bis 162°	Terpinol	215 bis 218°
Phellandren . . .	170°	Safrol	232°
Cineol	176°	Eugenol	248°
Dipenten	180°	Sesquiterpen . . .	274°
Campher	204°		

Citronenöl verträgt die sogenannte Concentration (Entziehung des Terpens) nicht, da das terpenfreie Oel fade ist in Geschmack und Geruch. *Geraniumöl* wird mit Cocosöl verfälscht, das sich beim Abkühlen in einer Kältemischung abscheidet. *Löffelkrautöl* enthält als Hauptbestandtheil *Isobutylsenföl*, das auch synthetisch gewonnen wird, dann jedoch einen unangenehmen Bleigeruch besitzt. Das Stearopten des *Rosenöls* wird durch alkoholisches Kali nicht verändert, während *Walrat*, welches als Verfälschung dient, dadurch verseift wird. Deutsches Rosenöl enthält 32,5 bis 34 Proc. türkisches 12 bis 14 Proc. Stearopten. Der Schmelzpunkt des Stearoptens aus deutschem und aus türkischem Rosenöl liegt bei 35 bis 36,5° resp. bei 33,5 bis 35°. Von Stearopten befreites Rosenöl ist bei 0° flüssig, erstarrt jedoch in einer Kältemischung. Stearopten ist ein vollkommen geruchloser und werthloser Körper.

C. A. Fawsitt[1]) hat Versuche zum *Vulkanisiren von Kautschuk* in dünnen Schichten (für Regenmäntel, Tabaksbeutel) mit Lösungen von Chlorschwefel (S_2Cl_2) in Schwefelkohlenstoff ausgeführt und auf diese Weise gute Resultate erhalten. Die Lösungen von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff besafsen die Concentrationen 1:15 bis 1:60. In Bezug auf die Details des Verfahrens mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Nach R. Kayser[2]) ist das geeignetste *Lösungsmittel für Kautschuk* das leichte Campheröl.

H. M. Steinthal[3]) hat ein *Ersatzmittel für Kautschuk* vorgeschlagen. Zur Herstellung desselben wird *Leinsamenöl* etwa sechs Wochen lang auf 600° F. erhitzt, hierauf abgekühlt und dann neuerdings auf 200° F. erwärmt, worauf man demselben Kautschin, Schwefelblumen und fein zertheilten Bernstein beimischt.

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 368. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 430 (Ausz.). — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 631 (Engl. Pat. 17 732).

W. Sonne [1]) hat einen *Papierfirnifs* untersucht, welcher zum Ueberziehen von Tapeten verwendet wird, um letztere vor Feuchtigkeit zu schützen. Der Firnifs bestand aus 3,5 Thln. krystallisirtem Borax (verunreinigt mit etwas Chlornatrium und Natriumsulfat), 5,7 Thln. Schellack und 90,8 Thln. Wasser.

Nach einer Notiz im Chemischen Centralblatt [2]) kann man einen guten *Goldfirnifs* zum Vergolden von Bilder- und Spiegelrahmen durch Zusammenmischen folgender Substanzen erhalten: von I. 1250 g blondem Schellack, 500 g Sandarak, 250 g Gummigutt, 175 g hellstem Sandel, 130 g venetianischem Terpentin und fünf Litern Alkohol; oder II. 1250 g blondem Schellack, 500 g Sandarak, 5 bis 8 g Anilingelb (besser Chinolingelb), 175 g alkoholisirtem Sandel, 130 g venetianer Terpentin und fünf Litern Alkohol.

Die Arbeiten von R. Benedikt, E. Ehrlich und F. Ulzer über den *Gummilack* [3]) wurden im Moniteur scientifique [4]) wiedergegeben.

Nach G. Buchner [5]) besteht der unter dem Namen *Zapon* im Handel vorkommende Lack aus einer Lösung von Celluloïd in einem Gemische von Amylacetat und Aceton.

Nach einer Notiz [6]) im Chemischen Centralblatt erhält man einen elastischen, nicht abblätternden *Copallack*, indem man 8 g Campher in 36 g Aether auflöst und diese Lösung auf 32 g reinen, wasserhellen, fein pulverisirten Copal giefst. Das Gemisch mufs dann in einer wohl verschlossenen Flasche bis zur Lösung, resp. Anschwellung des Copals geschüttelt werden. Hierauf setzt man 32 g Alkohol von 0,96 spec. Gewicht und 2 g rectificirtes Terpentinöl hinzu und schüttelt nochmals gehörig um.

G. Gottwald und S. Gabriel [7]) erhielten ein gegen Alkohol und alkoholische Flüssigkeiten indifferentes *Siegellack* durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Bienenwachs, 1 Thl. Carnaubawachs, 1 Thl. Paraffin, 5 Thln. Mennige und 2 Thln. Schlemmkreide.

---

[1]) Gewerbeblatt f. d. Grofsherzogthum Hessen 1888, 291. — [2]) Chem. Centr. 1889b, 427 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1888, 2849 f. — [4]) Monit. scientif. [4] 3, 496. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 685 (Ausz.). — [6]) Daselbst 1889b, 957 (Ausz.). — [7]) Ber. (Ausz.) 1889, 120 (D. R.-P. 46172).

Im Chemischen Centralblatt [1]) wurde die Fabrikation des *Asphaltdachlackes* und einiger *Anstriche für Metalldächer* beschrieben.

R. Hitchcock [2]) beschrieb die *Herstellung japanischer Lack-* und *Wakasa-Waaren.*

H. Köhler [3]) hat auf Grund der Resultate von W. W. Staweley eine Untersuchung der *Destillationsproducte des Steinkohlentheers* ausgeführt, welche ergab, dafs das von Letzterem beobachtete Auftreten fetter Kohlenwasserstoffe in den schweren Destillaten des Theers für deutsche Theere bei der Arbeit im Vacuum keine Geltung hat. Gleichwohl zeigt sich aber, dafs während der Destillation des Theers bei höheren Temperaturen noch Spaltungen sauerstoffhaltiger, vermuthlich phenolartiger Körper, unter Abscheidung von Wasser und Bildung leicht siedender Kohlenwasserstoffe stattfindet.

H. Langen [4]) besprach die Nachtheile der durch die hydraulischen Verschlüsse bei den *Theerdestillations*apparaten bedingten Druckschwankungen und gab Mittel zu deren Verhütung an.

H. Köhler [5]) besprach den sogenannten *„freien Kohlenstoff“ im Steinkohlentheer.* Derselbe ist nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält 3 Proc. Wasserstoff und 0,4 bis 0,8 Proc. Asche. Er ist weder als mechanisch übergerissener Kohlenstaub, noch als Zersetzungsproduct hochmolekularer Kohlenwasserstoffe anzusehen. Zwischen dem specifischen Gewichte des Steinkohlentheers und seinem Gehalt an freiem Kohlenstoff besteht die Beziehung, dafs jenes mit diesem steigt. Abhängig vom Gehalte des Theeres an freiem Kohlenstoff ist auch die Consistenz desselben, sowie die Ausbeute an Pech. Man kann aus der Menge k von Kohlenstoff in einem Theere diejenige des von demselben gelieferten Pechs nach der Formel $x = \frac{100k}{28}$ berechnen.

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 853 (Ausz.). — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 902 (Ausz.). — [3]) Dingl. pol. J. 274, 79. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 450 (Ausz.). — [5]) Chem. Centr. 1889a, 87 (Ausz.).

A. Gawalowski[1]) hat das Pearson'sche *Originalcreolin*[2]) untersucht. Die Dichte bei 15° war 1,06745; gefunden wurden 4,25 Proc. Wasser, Spuren von Alkohol, 49,06 Proc. indifferente Kohlenwasserstoffe (Dichte 1,04), 23,70 Proc. Phènole, 3,57 Proc. Sulfosäuren, 0,88 Proc. unbestimmte Harzkörper, 14,63 Proc. unbestimmte Fettsäureäther, Fettsäurealkohole und Glycoside, sowie 4,56 Proc. Asche. Letztere enthielt 55,18 Proc. Kali und Natron, 26,61 Proc. Kohlendioxyd, 12,91 Proc. Chlor, 7,47 Proc. Schwefelsäure und 0,47 Proc. Thonerde. Ein Geruch nach Nitrobenzol wurde gleichfalls beobachtet.

A. Schneider[3]) hat gefunden, dafs die schwer lösliche, 100procentige *Carbolsäure* sich leicht in Seifenlösung auflöst. Zu diesem Zwecke setzt man zu schmelzender Schmierseife das gleiche Gewicht der reinen Carbolsäure hinzu, rührt um und erhält so eine Mischung, die sich in Wasser in jedem Verhältnisse ohne milchige Ausscheidung auflöst. Werden geringere Carbolsäuresorten in ähnlicher Weise mit Seife verbunden, so erhält man Präparate [wie *Creolin*[4]), Jeyé's *Desinfectant*, Jeyé's *Cresyl*, Little's *Soluble Phenyl* u. s. w.], welche beim Verdünnen mit Wasser milchige Ausscheidungen von Kohlenwasserstoffen und Pyridinbasen geben. Einige der angeführten Präparate scheinen auch derart hergestellt zu sein, dafs die Kresole durch Schwefelsäure löslich gemacht worden sind.

H. Brunner[5]) hat Jacobi's *thymolisirtes Cresol-Phenol* untersucht und gefunden, dafs dasselbe, aufser kleineren Mengen Benzol, Toluol, Xylol und Naphtalin, wesentlich aus Phenol, Kresolen, Phlorol und Thymol besteht. Wahrscheinlich dienen zur Herstellung dieser Desinfectionsflüssigkeit die von der Hauptmenge des Phenols befreiten Kreosotöle, welche mit etwas Thymol versetzt werden.

Nach R. Avenarius[6]) sollen die zum *Holzanstrich* verwendeten schweren Steinkohlentheeröle unter Umrühren mit

---

1) Chem. Centr. 1889a, 449 (Ausz.). — 2) JB. f. 1888, 2714. — 3) Chem. Centr. 1889b, 767 (Ausz.). — 4) JB. f. 1888, 2714. — 5) Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie, Nr. 21. — 6) Ber. (Ausz.) 1889, 120 (D. R.-P. 46021).

Chlorgas behandelt werden *(chlorirtes Carbolineum)*, wodurch dieselben bedeutend erhöhte antiseptische Wirkungen erhalten sollen.

F. Muck[1]) schrieb eine Abhandlung über die Werthbestimmung von *Theerpech* (Brai) als Bindemittel für Briquettes, in welcher Er eine Methode der Bestimmung der Erweichungstemperatur mittheilte und die Beurtheilung des Werthes für Pech vom Standpunkte des Producenten und Consumenten der Briquettes besprach. Es geht daraus hervor, dafs sich Weichpeche besser zur Briquettefabrikation eignen, als Hartpeche, und dafs es wesentlich darauf ankommt, was für eine Beschaffenheit (gesintert oder aufgebläht) der Vercoakungsrückstand des Peches besitzt. Zu den im Feuer „gut stehenden“ (nicht zerfallenden) Briquettes eignen sich nur Peche, welche einen gesinterten Vercoakungsrückstand liefern.

Pflanzen- und Thierfaser; Färberei (Farbstoffe).

C. Kellner[2]) erhielt ein Patent für die *Gewinnung von Zellstoff* mit Hülfe des *elektrischen Stromes*. Danach werden die zerkleinerten Pflanzentheile am besten mit Chlornatriumlösungen in geschlossenen Gefäfsen erhitzt und gleichzeitig durch die Lösung ein elektrischer Strom geleitet. Hierzu gab Er auch einen entsprechenden Apparat an.

H. Tauss[3]) hat eingehende Versuche über das Verhalten von *Holz und Cellulose gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck* bei Gegenwart von Wasser ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Cellulosepapier, selbst reinstes Filtrirpapier, giebt beim Kochen mit destillirtem Wasser unter gewöhnlichen

---

[1]) Zeitschr. für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preufsischen Staate, XXXVII. Bd. — [2]) Dingl. pol. J. 274, 262 (D. R.-P. 46032); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 233 (Patent). — [3]) Dingl. pol. J. 273, 276.

Druckverhältnissen Spuren von Zucker ab. Durch höheren Druck vermehrt sich der Zuckergehalt der Lösung, aber erst bei 20 Atmosphären Druck hydratisirt sich die Cellulose vollkommen und geht in *Hydrocellulose* [1]), $C_{12}H_{22}O_{11}$, über. Eine Rothfärbung des Papieres mit Phloroglucin und Salzsäure [2]) rührt vom Gehalt an Zucker her, ist aber kein Beweis für das Vorhandensein inkrustirender Substanzen. Holz giebt beim Kochen mit destillirtem Wasser in offenen Gefäfsen ziemlich beträchtliche Mengen lösbarer Körper an dasselbe ab. Bei gesteigertem Drucke vermehrt sich die lösende Wirkung des Wassers bedeutend und erreicht bei 5 Atmosphären Druck das Maximum; über 5 Atmosphären verringert sie sich wieder. Unter den günstigsten Bedingungen werden derart dem Buchenholz 26,75 Proc., dem Fichtenholz 19,17 Proc. entzogen. Davon sind im ersteren Falle 11,19 Proc., im zweiten 9,07 Proc. Zuckersubstanz, welche letztere jedoch nicht Dextrose allein ist. Aufserdem sind in den Auszügen noch dextrinartige Stoffe, sowie durch Aether extrahirbare Substanzen enthalten, wovon letztere mit Phenolen und Salzsäure prachtvolle Farbenreactionen geben. Vanillin konnte in denselben nicht nachgewiesen werden.

C. E. Guignet [3]) beschrieb die Eigenschaften und das Verhalten der durch Einwirkung von Schwefelsäure von 50° Bé. auf Cellulose bei nicht zu hoher Temperatur erhältlichen *colloïdalen Cellulose*, welche sich in reinem Wasser auflöst und aus einer solchen Lösung durch die geringsten Mengen fremder Körper, wie Säuren, Salze, Alkohol u. s. w., wieder gefällt wird. Diese Cellulose reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird nicht durch Jod gefärbt und trocknet auf Vaselin zu einem durchscheinenden Häutchen ein, das sich in Wasser wieder auflöst. Einige Zeit in Schwefelsäure von 55 bis 60 Bé. eingelegt, verliert die colloïdale Cellulose ihre Löslichkeit in Wasser unter gleichzeitiger Bildung von etwas Dextrin; durch Behandeln mit Salpetersäure kann man sie ferner in die Nitrocellulose überführen,

---

[1]) JB. f. 1875, 786. — [2]) JB. f. 1886, 2175 f. — [3]) Compt. rend. 108, 1258.

welche letztere dieselben Eigenschaften zeigt, wie die in gewöhnlicher Art erzeugte Substanz. Die Existenz der colloïdalen Cellulose erklärt manche Umstände der Pergamentpapierfabrikation.

W. Herzberg [1]) beobachtete das Auftreten von schwarzen *Flecken auf* (Papier-) *Cellulose*, welche von Pilzen herrührten, und empfahl als bestes Mittel zur Verhütung dieses Uebelstandes die Anwendung einer Chlorzinklösung.

De Chardonnet [2]) beschrieb Sein Verfahren und die damit zusammenhängenden Versuche zur Herstellung der *künstlichen Seide* [3]), sowie deren physikalische Eigenschaften.

Derselbe [4]) hat nunmehr Sein Verfahren zur *Denitrirung und Färbung von Pyroxylin* [Darstellung *künstlicher Seide* [5])] dahin abgeändert, dafs Er das Pyroxylin mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,32 längere Zeit auf eine Temperatur von 32 bis 35° erhitzt, wodurch es nach einigen Stunden in seiner Zusammensetzung unter die Tetranitrocellulose herabsinkt. Um dasselbe zu färben, wäscht man es sofort mit lauwarmem Wasser, taucht es dann in das Färbebad ein, wäscht es nunmehr mit kochendem Wasser und läfst es schliefslich in warmer Luft trocknen. Für den Fall der Darstellung der künstlichen Seide ist es nach voranstehendem Verfahren unnöthig, in die Mutterlösung Metallchlorüre und oxydirbare organische Basen zu geben.

Nach F. Simand [6]) soll das *Wasser für Gerbereien* nicht zu hart sein und keine grofsen Mengen Chlorverbindungen enthalten. Ein Eisengehalt desselben ist keineswegs so schädlich, als meist angegeben wird.

F. Knapp [7]) schrieb einen längeren Aufsatz über den gegenwärtigen Stand der sogenannten *Mineralgerbung*, in welchem Er die Vor- und Nachtheile der Gerbung mit Chrom- resp. Eisensalzen gegenüber der Lohgerberei besprach.

W. Fahrion [8]) untersuchte ein neues *desinficirendes Ozon-*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 702 (Ausz.). — [2]) Compt. rend. 108, 961. — [3]) JB. f. 1887, 2693. — [4]) Chem. Centr. 1889, 656 (D. R.-P. 46125). — [5]) JB. f. 1887, 2693. — [6]) Zeitschr. angew. Chem 1889, 548 (Ausz.). — [7]) Chem. Zeitg. 1889, 907, 996, 1027, 1058. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. 1888, 508; Gewerbeblatt f. d. Grofsherzogthum Hessen 1888, 292.

Waschpulver von R. Conradi in Neu-Ulm. Dasselbe bestand aus 29,67 Proc. Wasser, 10,63 Proc. in Alkohol löslichem (Seife), 48,84 Proc. in Wasser löslichem (Soda) und 10,86 Proc. in Wasser unlöslichem Rückstand (Thon).

Im Moniteur scientifique [1]) wurde die Zusammensetzung zweier als Ersatz für Seife im Hausgebrauche bestimmter *Waschmittel* angegeben. Das „*Ammonine*“ von Kalkstein besteht nach G. Zirnité [2]) aus 21,2 Proc. Natriumcarbonat, 4,3 Proc. Wasser, 1,9 Proc. Schwefelcalcium, 30,8 Proc. Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, 3,8 Proc. Sand, 34,8 Proc. Kalk, 1,4 Proc. Magnesia und 1,5 Proc. unbestimmten, in Wasser unlöslichen Stoffen. Das neue, desinficirende *Waschmittel* „*Lessive desinfectante à l'ozone*“ von R. Conradi besteht nach Fahrion [3]) aus 30 Proc. Wasser, 10 Proc. Oelsäureseife, 50 Proc. calcinirter Soda und 10 Proc. Thon.

M. Klinksieck-Laurent [4]) besprach das *elektrochemische Bleichverfahren* von Hermite [5]).

Die Actiengesellschaft Brin's Oxygen Company Limited in Westminster [6]) gab ein verbessertes *Bleichverfahren* an, wonach die Einwirkung des Chlors bei der Chlorbleiche durch einen Strom von Sauerstoffgas befördert werden soll.

A. Scheurer [7]) hat sehr eingehende, durch zahlreiche Versuche unterstützte Studien über das *Bleichen der Baumwollgewebe* und speciell über das Entfetten dieser Stoffe ausgeführt, aus welchen Er die Folgerungen zog, dafs die Entfettung der Baumwollgewebe sich im Allgemeinen in der Industrie durch zwei Verfahren erreichen läfst: 1. durch ein Bad, enthaltend Aetznatron und Harzseife; 2. durch zwei Bäder, ein Kalkbad (oder Barytbad), nachfolgendes Säuern und ein Sodabad. Auf die einzelnen sehr interessanten Details dieser Arbeit kann hier nur verwiesen werden.

---

1) Monit. scientif. [4] 3, 163. — 2) Chem. Zeitg. 1888, 1360. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1888, Septemberheft. — 4) Chem. Centr. 1889a, 408 (Ausz.). — 5) JB. f. 1885, 2204. — 6) Chem. Zeitg. 1889, 764 (D. R.-P. 46811). — 7) Monit. scientif. [4] 3, 257.

C. A. Martin [1]) hat als Zusatz zu den Chlorbädern beim Bleichen der Leinen eine *Bleichflüssigkeit* empfohlen, welche aus Terpentinöl, Benzin, Schwefelsäure und einer wässerigen Lösung von Natronsalpeter besteht.

J. L. Begemann [2]) empfahl als Vorbereitung von *Leinenstoffen* für die *Rasenbleiche*, die Stoffe zunächst einige Zeit in einer Natronwasserglaslösung zu kochen, dann zu waschen und in einer Indigolösung schwach anzubläuen, wodurch in der Folge die Wirkung des durch die Sonnenstrahlen sich entwickelnden Ozons resp. Wasserstoffsuperoxydes erhöht wird.

O. Meesters [3]) hat folgendes *Bleichverfahren für* möglichst von der anhaftenden Rinde befreite *Jute* angegeben. 100 kg Jutefaser werden in einer Lösung von 10 kg calcinirter Soda in 1500 Litern Wasser allmählich zum Kochen erhitzt; man läfst nun drei Stunden lang kochen, nimmt die Jute heraus, spült sie mit kaltem Wasser und legt sie während 10 bis 12 Stunden in ein kaltes Chlorkalkbad von 3° Bé. Hierauf wird die Faser in ein 50° R. warmes Wasserbad gelegt, danach mit kaltem Wasser gespült, während zwei Stunden in ein stark saures Schwefelsäurebad gelegt und endlich gut mit Wasser gewaschen. Ein Bad von Marseiller Seife, mit der Maximaltemperatur von 40° R., ist ferner zum Weichmachen der Jute empfehlenswerth.

F. F. und M. L. Rohart [4]) empfahlen zum *Waschen* und *Walken von Tuch* die Anwendung von *Alkalihydrosulfid*.

Die Société Leblois, Piceni et Co. [5]) beschrieben einen in der Bleicherei und Färberei anzuwendenden *Apparat*.

W. Smith [6]) hielt einen Vortrag über *Wolle* und *Pelzwerk* in Bezug auf ihre Herkunft, Structur, chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie ihre Zusammensetzung und besprach die *Reinigung derselben*, sowie einen hierzu von Singer und Judell construirten *Apparat*.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 174 (D. R.-P. 46 559); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 232 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1889, 154 (D. R.-P. 46 004); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 232 (Ausz.). — [3]) Chem. Centr. 1889 b, 957 (Ausz.). — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 281 (Engl. Pat. 1464). — [5]) Daselbst, S. 703 (Engl. Pat. 11 452). — [6]) Daselbst, S. 17.

J. F. Fuerst[1]) hielt für J. Hauff einen Vortrag über die Benutzung der *Kresotinsäuren* in der *Gerberei*[2]).

H. Lange[3]) besprach die Verwendung des im Handel vorkommenden *Antimonsalzes*, $SbFl_3(NH_4)_2SO_4$[4]), als Ersatz für Brechweinstein in der *Baumwollfärberei*.

E. Kopp und S. Bruère[5]) haben mit dem als Ersatz für Brechweinstein in der Färberei vorgeschlagenen *Fluorantimon-Fluornatrium*[6]) nur ungenügende Resultate erhalten.

M. v. Gallois[7]) empfahl die Anwendung von *Chrombeizen* in der *Färberei*, welche aus einer Lösung des reinen, krystallisirten Chromchromats oder einer Lösung von Chromhydroxyd in der äquivalenten Menge Chromsäure bestehen, oder endlich durch doppelte Umsetzung von Chromoxydsalzen mit äquivalenten Mengen chromsaurer Alkalien erhalten werden können. Mitunter ist auch die Anwendung dieser Beizen in Mischung mit neutralen oder basischen Chromoxydsalzen vortheilhaft.

G. Saget[8]) empfahl zum *Beizen* von Stoffen mit *Chromoxyd*, dieselben mit Kaliumdichromat (verdickt mit Traganth) zu bedrucken und nach dem Trocknen durch ein 40° warmes Bad von Calciumhydrosulfit (aus Zinkhydrosulfit und Aetzkalk bereitet) zu ziehen. Kaliumdichromat wird durch Calciumhydrosulfit fast augenblicklich reducirt, während Bleichromat unangegriffen bleibt.

E. Kur[9]) empfahl als *Chrombeize* für Baumwolle eine Lösung von frisch gefälltem Chromhydroxyd in schwefliger Säure. Die gleiche Beize kann auch durch Umsetzung einer concentrirten Lösung von Chromalaun mit Natriumdisulfit erhalten werden. Beim Trocknen oder Passiren der gebeizten Waare durch den Mather-Platt'schen Apparat wird das Chromoxyd auf der Faser fixirt. Als Aetzmittel für derart gebeizten Stoff dient Oxalsäure oder Weinsäure. Die Beize läfst sich auch zum Druck verwenden.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 954. — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2856. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 1, 855 (Ausz.); Chem. Soc. Ind. J. 8, 188 (Ausz.). — [4]) Vgl. JB. f. 1888, 2862. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 51, 80 (Ausz.). — [6]) Vgl. JB. f. 1888, 2861 ff. — [7]) Ber. (Ausz.) 1889, 154 (D. R.-P. 45 998); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 232 (Ausz.). — [8]) Monit. scientif. [4] 3, 983. — [9]) Chem. Zeitg. 1889, 1669.

Ph. de Clermont[1]) berichtete über englische *Spitzen*, welche mit *Bleiweifs* gefärbt waren.

R. Hirsch[2]) hat gefunden, dafs *Wolle* die *β-Naphtolsulfosäure* von Schäffer[3]) aus saurer oder neutraler Lösung aufnimmt und festhält[4]). Die mit dieser Säure versehene Faser konnte in einer Diazobenzollösung unter Zusatz von etwas Ammoniak angefärbt werden. Wurde die mit der Naphtolsulfosäure behandelte Wolle in eine angesäuerte Nitritlösung gebracht, so entstand eine lichtgelbbraune Färbung, welche nach dem Waschen und Kochen der Wolle in angesäuerter Eisenvitriollösung in die Farbe des Naphtolgrüns[5]) überging. Ebenso wird die Naphtylaminsulfosäure von Wolle aus neutralem oder saurem Bade fixirt, dagegen die Sulfanilsäure nur aus concentrirter Lösung aufgenommen. Zum Schlusse besprach R. Hirsch die Arbeit von G. H. Hurst[6]) und machte zu derselben kritische Bemerkungen, worauf Letzterer[7]) eine Erwiderung schrieb.

E. Knecht hat in Gemeinschaft von J. R. Appleyard[8]) Seine Studien über die *Theorie des Färbens*[9]) fortgesetzt und zunächst die von Champion[10]) erhaltene *Lanuginsäure* untersucht. Indem Sie genau nach des Letzteren Vorschrift arbeiteten, erhielten Sie ein zerfliefsliches, salpetersäurehaltiges Product. Unter Verwendung von Bleiacetat an Stelle des von Champion benutzten Bleinitrats gelang es Ihnen jedoch, die Lanuginsäure als ein an der Luft beständiges, schwach schmutziggelb gefärbtes Pulver zu erhalten. Diese Säure löst sich langsam in kaltem, schnell in heifsem Wasser und ist in Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Die wässerige, schwach angesäuerte oder neutrale Lösung der Säure schlägt alle substantiven Farbstoffe unter Bildung intensiv gefärbter Lacke, sowie Gerbsäure und Chromsäure aus schwefelsaurer, und die meisten schweren Metalloxyde aus essigsaurer Lösung nieder. Beim Erhitzen auf 100° wird die Lanuginsäure

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 349. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 432, 449. — [3]) JB. f. 1869, 489. — [4]) Vgl. Knecht, JB. f. 1888, 2863 f. — [5]) JB. f. 1884, 1888. — [6]) Journ. Soc. of Dyers and Col. 1888, 4, 160. — [7]) Chem. Zeitg. 1889, 802 (Corresp.). — [8]) Ber. 1889, 1120; Chem. Soc. Ind. J. 8, 457. — [9]) JB. f. 1888, 2863 f. — [10]) JB. f. 1871, 857.

weich und plastisch; bei weiterem Erhitzen quillt sie stark auf, wird braun und entwickelt einen starken Geruch nach verbrannter Wolle. Ihre Asche enthält nicht unerhebliche Mengen von Baryum. Die Säure kann jedoch auch durch Zersetzen eines Farblackes, welcher aus einer Lösung von Wolle in Natronlauge nach dem schwachen Ansäuern mit Schwefelsäure vermittelst Nachtblau erhalten worden war, durch Kochen mit Barytlösung und Zersetzen des Baryumsalzes durch Kohlensäure gewonnen werden. Die wässerigen Lösungen der Säure gerinnen nicht und geben mit Millon'schem Reagens, sowie mit Phosphorwolframsäure die charakteristischen Eiweifsreactionen. Nach Abzug der Asche enthielt die Lanuginsäure im Mittel 7,31 Proc. Wasserstoff, 16,26 Proc. Stickstoff, 3,35 Proc. Schwefel, 31,44 Proc. Sauerstoff und 41,63 Proc. Kohlenstoff. Die Farblacke daraus schmelzen beim Trocknen auf dem Wasserbade und erstarren beim Abkühlen zu hornartigen Massen. Das Pikrat enthielt im Mittel 41,88 Proc. Kohlenstoff, 4,61 Proc. Wasserstoff, 15,57 Proc. Stickstoff, 1,46 Proc. Schwefel und 36,48 Proc. Sauerstoff. — Bei der Bestimmung der Maximalmengen von Farbstoffen, welche die *Wollfaser* aufzunehmen vermag, ergab sich, dafs letztere beim Färben mit grofsen Ueberschüssen substantiver Farbstoffe dieselben im Verhältnifs ihrer Molekulargewichte oder einfacher Multipla derselben aufnimmt. In Ihren Schlufsfolgerungen vertraten Sie auf Grund der gefundenen Thatsachen die chemische Theorie des Färbens.

P. Julius [1]) berichtete in einem Aufsatz über die *Theorie der Färberei* von E. Knecht [2]) und über die Ursache der *Flecken* in der Färberei *des Tuches* nach den Versuchen von F. Breinl [3]).

H. Erdmann [4]) hat vorgeschlagen, die *Haare* und *Federn* zum Zwecke des *Färbens* in wässerige oder alkoholische Lösungen von p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, Tolylen-p-diamin oder 1-5-Naphtylendiamin zu tränken und dann der langsamen Oxydation an der Luft oder durch Oxydationsmittel

---

[1]) Monit. scientif. [4] 3, 513. — [2]) JB. f. 1888, 2863 f. — [3]) Daselbst, S. 2865. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 764 (D. R.-P. 47 349).

zu überlassen. Die erzielte Farbe geht je nach dem angewendeten Mittel und der Concentration der Lösungen vom hellsten Blond bis zum tiefsten Blauschwarz.

E. J. Mills und J. J. Hamilton[1]) haben *Färbeversuche mit gemischten Farben* (Victoriablau und salzsaures Berberin) auf Wolle ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs das Verhältnifs der von der Faser absorbirten Farbstoffe stets gleich ist demjenigen, in welchem die Farbstoffe vor dem Färben in der Lösung vorhanden waren, dafs aber die Intensität der erhaltenen Färbung abhängig ist von dem angewandten Farbstoffverhältnifs. Diese Intensität ist am geringsten, wenn die Farbstoffe zu gleichen Theilen in Verwendung kommen und wächst mit der Gröfse des Unterschiedes in den Gewichtsmengen beider Farbstoffe.

E. Nölting[2]) besprach in einem Aufsatze die Vortheile der von Durand, Huguenin und Co. in Basel[3]) angegebenen gemischten *Indophenol-Indigoküpe*. In dieser Hydrosulfit-Küpe werden neben Indigo und Indophenol[4]) noch Natriumdisulfit, Zinnsalz, Zinkstaub und Aetznatronlauge verwendet und soll mit derselben eine Ersparung von 25 Proc. erreicht werden. — A. Kertecz[5]) hat hierauf quantitative Versuche mit dieser Küpe im Grofsen ausgeführt und ist zu dem Resultate gelangt, dafs dieselbe keine Ersparnifs mit sich bringt. — E. Nölting[6]) schrieb hierauf eine Erwiderung, in welcher Er Seine Behauptungen auf Grund der Angaben von H. Koechlin aufrecht hielt und noch angab, dafs man beim Ansatz der Küpe das theure Zinnsalz ganz durch Zinkstaub ersetzen könne.

Bieret[7]) beschrieb die von Durand, Huguenin und Co., sowie H. Koechlin angegebene gemischte *Indophenol-Indigoküpe*[8]).

F. Goppelsroeder[9]) beschrieb in einem Büchlein die für Seine *farbelektrochemischen Versuche*[10]) benutzten und auf der

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 263. — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 191. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 282 (Engl. Pat. 15496). — [4]) JB. f. 1882, 1495. — [5]) Chem. Zeitg. 1889, 626. — [6]) Daselbst, S. 725. — [7]) Monit. scientif. [4] 3, 196. — [8]) Vgl. voranstehenden Auszug. — [9]) 1889, Verlag von Wenz und Peters, Mülhausen i. E. — [10]) JB. f. 1876, 702; f. 1882, 1477; f. 1884, 1845; f. 1886, 2186.

Royal Jubilee Exhibition in Manchester im Jahre 1887 ausgestellten Gegenstände.

J. Szilasi[1]) hat eine Untersuchung des *grünen Ultramarins*[2]) begonnen, zunächst, um festzustellen, ob dasselbe ein einheitlicher Körper sei. Zu diesem Zwecke stellte Er durch Erhitzen von grünem Ultramarin mit Lösungen von salpetersaurem Silber, salpetersaurem Blei und schwefelsaurem Zink unter Druck das *Silberultramarin*, *Bleiultramarin* und *Zinkultramarin* dar und analysirte diese Producte. Durch Erhitzen des Silberultramarins mit Jodnatrium bis zum Schmelzen und Waschen der Schmelze mit Cyankaliumlösung konnte das ursprüngliche grüne Natriumultramarin wieder zurückerhalten werden. Die Analysenergebnisse sind aus folgenden Tabellen ersichtlich:

	100 Gew.-Thle. Ultramarin enthalten (auf wasser- und thonfreie Substanz berechnet)	Si	Al	Na	S	O
I	Grünes Ultramarin von Strobentz . .	17,43	16,57	19,18	7,49	39,33
II	„ „ D. G. G. } von der Nürnberger Fabrik	17,62	16,30	18,66	7,17	40,25
III	„ „ Extra Nr. 1 } von der Nürnberger Fabrik	17,18	16,57	18,58	7,05	40,62
IV	Silberultramarin aus Strobentz'schem Grün	8,95	9,65	Ag = 50,18	4,11	27,11
V	Bleiultramarin aus Strobentz'schem Grün	10,04	8,62	Pb = 48,54	4,21	28,59
VI	Zinkultramarin aus Strobentz'schem Grün	16,18	13,53	Zn = 22,73	6,58	40,98

[1]) Ann. Chem. 251, 97; Monit. scientif. [4] 3, 852. — [2]) Vgl. JB. f. 1856, 357; f. 1876, 1191; f. 1877, 1230 f.; f. 1878, 1178; f. 1880, 1376, 1380; f. 1882, 1480.

Atomverhältnifs.

		Si	Al	M′	S	O
I	Grünes Ultramarin von Strobentz	2,658	2,590	3,564	1	10,525
II	„ „ D. G. G. } von der Nürnberger Fabrik	2,808	2,683	3,633	1	11,254
III	„ „ Extra Nr. 1 } von der Nürnberger Fabrik	2,795	2,759	3,672	1	11,536
IV	Silberultramarin	2,500	2,758	3,643	1	13,265
V	Bleiultramarin	2,725	2,420	3,586	1	10,525
VI	Zinkultramarin	2,800	2,412	3,400	1	12,461

G. Hurst[1]) hat mehrere Sorten von *Ocker*, *Terra di Sienna*, sowie *Umbra* untersucht und folgende Resultate erhalten: 1. Oxford-Ocker, 2. Welsh-Ocker (roh), 3. irischer Ocker (roh, ungeschlämmt), 4. Derbyshire-Ocker (geschlämmt), 5. Derbyshire-Ocker (roh), 6. Terra di Sienna (Italien), 7. Terra di Sienna (roh, Italien), 8. Terra di Sienna (gebrannt, Italien), 9. Terra di Sienna (roh, wahrscheinlich aus Italien), 10. Umbraerde (Cypern), 11. Umbraerde (roh, Derbyshire), 12. Umbraerde (wahrscheinlich englische), 13. Cornwall-Ocker, 14. Französischer Ocker, 15. Grüne Erde.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Hygroskopisches Wasser	6,887	2,000	9,050	—	5,400	8,250	17,550	9,4[illegible]
Gebundenes Wasser	8,150	12,500	12,000	6,100	6,000	11,000	9,000	3,2[illegible]
Kalk	0,998	—	0,258	—	0,561	—	—	—
Schwefelsäure	1,321	1,315	2,685	—	1,744	—	—	—
Thonerde	6,475	33,315	16,770	10,655	1,040	5,177	2,840	3,4[illegible]
Eisenoxyd	12,812	20,705	26,381	33,498	76,081	57,032	45,820	45,6[illegible]
Kieselsäure	63,478	29,725	32,502	4,530	*)	17,406	22,656	36,9[illegible]
Schwefelkupfer	—	0,515	—	—	—	—	—	—
Kupferoxyd	—	—	0,630	—	—	—	—	—
Baryumsulfat	—	—	—	20,946	*)	—	—	—
Calciumsulfat	—	—	—	2,516	—	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	—	2,755	—	1,075	0,960	1,2[illegible]
Pyrit	—	—	—	—	4,783	—	—	—
Manganhyperoxyd	—	—	—	—	—	0,627	1,190	Spur
Magnesia	—	—	—	Spur	—	—	—	—

*) Zusammen 4,394.

[1]) Chem. News 59, 172; Monit. scientif. [4] 3, 932.

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Hygroskopisches Wasser	12,400	4,325	13,475	6,612	1,40	1,80	1,450
Gebundenes Wasser . .	9,400	8,450	5,175	10,250	10,00	9,20	3,650
Eisenoxyd	59,695	36,475	22,500	29,983	18,54	20,73	26,870
Thonerde	7,265	2,735	8,078	12,802	9,72	13,75	3,165
Manganoxyd	1,465	12,285	11,530	7,110	—	—	Spur
Calciumcarbonat	4,460	5,560	2,607	6,090	—	—	—
Kieselsäure	5,016	29,564	4,430	24,518	59,67	54,00	52,120
Magnesia	Spur	—	—	—	—	—	10,665
Baryumsulfat	—	—	30,105	—	—	—	—
Calciumsulfat	—	—	2,153	2,137	—	—	—
Phosphorsäure	—	—	Spur	—	—	—	—
Kalk	—	—	—	—	0,23	0,19	2,065

F. Fouqué[1]) hat das sogenannte *„ägyptische Blau"*, welches die Römer zu Frescomalereien verwendeten, untersucht. Dasselbe enthielt 63,7 Proc. Kieselsäure, 14,3 Proc. Kalk, 21,3 Proc. Kupferoxyd und 0,6 Proc. Eisenoxyd, letzteres wohl nur als Verunreinigung. Die Dichte desselben beträgt 3,04. Die Farbe ist krystallisirt (wahrscheinlich dem quadratischen System angehörig) und wird nur von Flufssäure angegriffen; bei grofser Hitze zersetzt sich die Substanz unter Abscheidung von Kupferoxydul, langen Prismen von Wollastonit und eines hellgrünen Glases. Er stellte ein solches ägyptisches Blau nach einer Vorschrift von Vitruvius dar, fand jedoch, dafs es geeigneter sei, als Schmelzmittel statt des Natriumcarbonats Kaliumsulfat zu verwenden und einen Ueberschufs von Kieselsäure zu vermeiden.

J. Y. Johnson und A. G. Fell[2]) erhielten ein als Farbstoff verwendbares *basisches Bleisulfit* durch Einwirkung von schwefliger Säure auf basisches Bleiacetat und Erhitzen des Productes im Dampfstrom.

W. Harmsen[3]) schrieb ein Buch über die *Fabrikation der Theerfarbstoffe und ihrer Rohmaterialien.*

---

[1]) Compt. rend. 108, 325. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 291 (Engl. Pat. 722). — [3]) S. Fischer's Verlag, Berlin.

J. Joffre [1]) hat Seine Versuche [2]) über das Verhalten der *Farbstoffe gegen das Licht* fortgesetzt und nunmehr gefunden, dafs sich die meisten Theerfarbstoffe bei Abschlufs von Sauerstoff (in einer Stickstoffatmosphäre) gegenüber dem Licht widerstandsfähig erweisen, dafs aber einige, wie die Pikrinsäure, denselben Veränderungen unter diesen Umständen unterworfen sind, wie bei Zutritt von Sauerstoff. Appreturmittel wirken für die Farbstoffe nur dann schützend, wenn sie in sehr dicker Schicht (wie dies in der Praxis unmöglich ist) aufgetragen werden.

A. Müller-Jacobs [3]) beschrieb die Darstellung, Eigenschaften und Verwendung der sogenannten *Resinatfarben*. Diese Farben werden erhalten durch Fällen einer von einem basischen Anilinfarbstoff durchsetzten Harzseifenlösung mit den Lösungen der Salze des Aluminiums, Berylliums, Eisens, Nickels, Mangans und Kupfers oder des Zinks, Bleis, Cadmiums und Silbers. Die mit ersteren Metallsalzen erhaltenen Fällungen sind in Alkohol wenig löslich, während die mit letzteren Salzen erzielten Niederschläge sich in diesem bedeutend leichter auflösen. Die entsprechenden Calcium- und Strontiumverbindungen lösen sich ziemlich gut (die Magnesiumverbindung sehr leicht) in Alkohol auf. In Wasser sind diese Farben unlöslich, in Benzol dagegen löslich, und zwar im Verhältnisse 1:1 zu Firnissen. Ebenso lösen sich die Resinatfarben in Firnissen, Wachs, Fettsäuren, Fetten und Oelen. Schwache Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung auf diese Farben; Oxydationsmittel greifen sie langsam, nach vorhergegangener Belichtung rasch an. Manche dieser Metallresinate (das Aluminiumsalz) zersetzen sich in Lösung nach kurzer Zeit, während andere (Zink-, Blei-, Calcium- und Magnesiumresinate) sich unbegrenzte Zeit halten. Ueber 100° erhitzt, schmelzen die Farben unter Zersetzung. Dem Lichte gegenüber sind sie ziemlich widerstandsfähig. In dünnen Schichten belichtet, wird das harzsaure Metalloxyd in Benzol unlöslich.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 1, 555. — [2]) JB. f. 1888, 2867. — [3]) Dingl. pol. J. 273, 139.

Eine Monographie von E. Nölting [1]) über die „wissenschaftliche und industrielle Geschichte des *Anilinschwarzes*“ beschäftigte sich mit den bekannten Bildungsweisen (nebst ihrer Theorie), der Zusammensetzung dieses Körpers, seiner technischen Verwendung, und übte endlich in einigen längeren Artikeln eine eingehende Kritik an den Arbeiten von Grawitz [2]), resp. an dessen Patenten. In diesen vereinige er alle bereits vor ihm gegebenen Vorschriften zur Darstellung des Anilinschwarzes, d. h. die Methoden, die er für sein geistiges Eigenthum reclamire, seien solche, die vor ihm bereits eine Reihe von Forschern zur Anwendung gebracht hätten [3]).

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [4]) haben *in Wasser lösliche Induline* erhalten durch Einwirkung von mono- oder dialkylirten aromatischen Aminen auf Amidoazokörper bei 95 bis 190° in Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln.

Dahl u. Co. [5]) erhielten in *Wasser lösliche Induline* durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von *p-Phenylendiamin* und *α-Amidonaphtalinazobenzol* (-toluol) oder *α*-Amidoazonaphtalin unter Zusatz von etwas Benzoësäure und allmählicher Steigerung der Temperatur auf 180 bis 190°. Die Chlorhydrate der entstehenden Basen sind in Wasser löslich.

Nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. [6]) wächst die Farbkraft der *Farbstoffe der Diamidotriphenylmethanreihe* nicht allein in umgekehrter, sondern sogar in hyperbolischer Proportion zur Gröfse des Molekulargewichtes. Sie erhielten *unsymmetrisch substituirte Diamidotriphenylmethanabkömmlinge (Trimethylbenzyl-, Triäthylbenzyl-, Dimethyldibenzyl-, Diäthyldibenzyl-, Dimethyläthylbenzyl-, Diäthylmethylbenzyl-, Methyläthyldibenzyl-, Methyläthylmethylbenzyl-, Methyläthyläthylbenzyl-diamidotriphenylmethan)* durch Condensation eines Gemisches von zwei ver-

---

[1]) Mülhausen 1889, 169 Seiten; im Auszug Monit. scientif. [4] 3, 832. — [2]) JB. f. 1878, 468; f. 1879, 1162. — [3]) Vgl. die Discussionen resp. Reclamationen JB. f. 1886, 2192; f. 1887, 2701 f. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 376 (D. R.-P. 47 848). — [5]) Chem. Centr. 1889a, 496 (D. R.-P. 45 803). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 556 (D. R.-P. 48 928).

schiedenen tertiären Aminen mit Benzaldehyd in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, Sulfuriren dieser Körper und Oxydation zu Farbstoffsulfosäuren.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [1]) haben *grüne* und *blaugrüne Farbstoffe der Malachitgrünreihe* hergestellt, welche als Abkömmlinge des *m-Oxydiamidotriphenylmethans* zu betrachten sind. Die Leukobasen dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen [2]), Reduction und Ueberführung der Amidobasen in die entsprechenden Oxyverbindungen mittelst Salpetrigsäure, oder indem man direct m-Oxybenzaldehyd (mittelst Schwefelsäure) mit tertiären aromatischen Aminen condensirt. Aus den so erhaltenen Leukobasen werden die zugehörigen Farbstoffe durch Oxydation mit Superoxyden gewonnen. Die Sulfosäuren dieser Farbstoffe werden dargestellt durch Sulfurirung der erwähnten Leukobasen und Oxydation der Leukosulfosäuren oder durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Farbstoffe. Auch die ätherificirten Farbstoffe sind erhalten worden durch Alkylirung der Oxyleukobasen und nachherige Oxydation der Producte oder durch Condensation von Alkyloxybenzaldehyden mit tertiären aromatischen Aminen und Ueberführung der Condensationsproducte in die Farbstoffe vermittelst Oxydationsmitteln. — Einem weiteren Patente dieser Farbwerke [3]) zufolge erhält man auch aus den *Sulfosäuren* der *m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethane* durch Oxydation *grüne und blaugrüne Farbstoffe.* Diese Farbstoffe entstehen gleichfalls durch Sulfurirung der mittelst Oxydation aus den m-Amidoleukobasen erhältlichen Carbinole.

O. Mühlhäuser [4]) beschrieb in einem Aufsatze den Aufbau von *Rosanilinfarbstoffen* aus aromatischen Säurechloriden und tertiären aromatischen Aminen [5]).

Derselbe [6]) beschrieb auch eingehend die Gewinnung von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 195 (D. R.-P. 46384). — [2]) JB. f. 1879, 1169. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 496 (D. R.-P. 48523). — [4]) Dingl. pol. J. 272, 44. — [5]) JB. f. 1878, 478 ff.; f. 1879, 1166. — [6]) Dingl. pol. J. 271, 25.

phenylirten Rosanilinen durch Behandlung der Rosaniline mit Amidokohlenwasserstoffen.

Derselbe[1]) berichtete ferner eingehend über die *Sulfurirung von primären, secundären und tertiären Rosanilinbasen.*

R. Meldola[2]) gab eine Methode zur Bestimmung des rothen, nicht vollständig alkylirten Antheiles im *Säureviolett* an, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze, sowie der Kalksalze in Alkohol beruht.

Nach P. Friedländer[3]) kam früher unter dem Namen *Säuregrün* oder *Helvetiagrün* ein Product in den Handel, welches im Wesentlichen aus den Salzen der p-Monosulfosäure des Malachitgrüns bestand. Gegenwärtig wird unter dem Namen *Säuregrün* oder *Lichtgrün S* ein Gemenge der hygroskopischen *Natronsalze* der *Di-* und *Trisulfosäuren* des *Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols* verstanden. Als Ausgangsmaterial für diesen Farbstoff dient das bei 0° nicht erstarrende, bei 285 bis 286° unter geringer Zersetzung siedende *Aethylbenzylanilin*, welches mit Salzsäure oder Schwefelsäure ölige, leicht lösliche Salze bildet. Das Platindoppelsalz dieser Base krystallisirt in kleinen, hellgelben Nädelchen. Mit Benzaldehyd und Condensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure oder entwässerte Oxalsäure) auf 100 bis 110° erhitzt, liefert es ein harziges Condensationsproduct, das aus Aceton in Form von weifsen, bei 115 bis 116° schmelzenden Nädelchen erhalten werden kann. Chloranil führt dieses *Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan* beim Erwärmen in alkoholisch-essigsaurer Lösung in einen Farbstoff der Malachitgrünreihe über, welcher in Alkohol löslich ist und eine gelbstichige Nüance besitzt. Zur Sulfurirung wird die Leukobase mit rauchender Schwefelsäure behandelt; mit Bleisuperoxyd werden dann die Leukosulfosäuren in die Farbstoffsäuren übergeführt. — p-Nitrobenzaldehyd liefert mit Aethylbenzylanilin condensirt, eine in gelben Nadeln krystallisirende Leukobase, aus welcher sich durch Reduction, Sulfuriren und Oxydation ein stark

---

[1]) Dingl. pol. J. 271, 359. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 535 (Ausz.). — [3]) Ber. 1889, 588.

blaustichiges *Säureviolett (Sulfosäuren* des *p-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinols)* gewinnen läfst.

E. Ullrich [1]) beschrieb die von den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. in den Handel gebrachten neuen Triphenylmethanfarbstoffe, das *Patentblau* und das *Säureviolett N*, welche durch Einwirkung von m-Oxybenzaldehyd oder m-Amidobenzaldehyd auf tertiäre aromatische Amine gewonnen werden [2]). Er gab für diese zwei Farbstoffe das Verhalten gegenüber verschiedenen Reagentien für sich oder auf der Faser aufgefärbt an und beschrieb auch die Art des Färbens, Druckens, sowie die Herstellung von Lacken mit Hülfe dieser Farbstoffe.

Nach L. Durand, Huguenin und Co. [3]) erhält man *blaue, basische Farbstoffe* durch Erhitzen von *Diphenyl-m-phenylendiamin* oder *Ditolyl-m-phenylendiamin* mit den Nitrosoderivaten des mono- oder dialkylirten Anilins in alkoholischer Lösung [4]).

Die Badische Anilin- und Sodafabrik [5]) erhielt *blaue, basische Farbstoffe* durch Nitrosiren *der Dialkyl-m-amidophenole* und Condensation dieser *Nitrosoverbindungen* mit α-Naphtylamin, Monoäthyl- oder Dimethyl-α-naphtylamin.

L. Casella u. Co. [6]) erhielten ein Patent für *blaue Farbstoffe*, welche entstehen, wenn man Paranitrosoderivate von secundären und tertiären Aminen mit *Diphenyl-m-phenylendiamin* oder dessen Homologen in alkoholischer Lösung erhitzt.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [7]) haben gefunden, dafs beim Behandeln eines Gemisches von *Dimethylanilin* (1 Mol.) und *Amidodimethylanilinmercaptansulfosäure* (1 Mol.) mit Oxydationsmitteln (Kaliumdichromat) ein in Wasser nahezu unlösliches, messinggelbe, glänzende Nadeln bildendes *Indamin*, $C_{16}H_{19}N_3S_2O_3 + \frac{1}{2}$ aq., entsteht, das, mit Wasser längere Zeit gekocht, sich in einen schmutzig-bläulichen Nieder-

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1702. — [2]) Dieser JB., S. 2852. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 377 (D. R.-P. 47 549). — [4]) Vgl. JB. f. 1887, 2705. — [5]) Chem. Centr. 1889 a, 208 (D. R.-P. 45 268); Chem. Soc. Ind. J. 8, 280 (Engl. Pat. 4476). — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 280 (Engl. Pat. 5852). — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 200 (D. R.-P. 46 805).

schlag umwandelt, sowie nach dem Ansäuern und erneuertem Oxydiren mit Kaliumdichromat *Methylenblau*[1]) liefert. Wird das Indamin dagegen direct mit einer concentrirten Chlorzinklösung gekocht, so tritt die Methylenblaubildung sofort ein. Die nebenbei entstehende Leukoverbindung des Indamins setzt sich mit dem Methylenblau beim längeren Kochen zu Leukomethylenblau um und kann dann durch entsprechende Nachoxydation in Methylenblau übergeführt werden. Zur technischen Ausführung werden alle diese Vorgänge in eine Operation vereinigt, indem man der Chlorzinklösung von vornherein noch etwa die Hälfte des zur Indaminbildung erforderlichen Oxydationsmittels hinzusetzt. Die Herstellung der Mercaptansulfosäure geschieht unter Mithülfe von unterschwefligsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde[2]). — Nach einem Zusatzpatente derselben Farbenfabriken[3]) kann man zur Herstellung von *Farbstoffen der Methylenblaureihe* an Stelle der Amidodimethylanilinmercaptansulfosäure die *Amidodiäthylanilinmercaptansulfosäure* und anstatt Dimethylanilin das Diäthylanilin, o-Toluidin oder α-Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°) setzen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]) nahm ein umfangreiches Patent auf die *Herstellung von Schwefelabkömmlingen der Paradiamine* und die Umwandlung derselben in *Methylenblau*, welches sich an die diesbezüglichen Arbeiten von A. Koch[5]) anschliefst. Danach entsteht bei der Reduction des *Methylenroths*[6]) in saurer Lösung das *Mercaptan des p-Amidodimethylanilins*, $C_8H_{12}N_2S$, und bei der Entfärbung des Methylenroths durch Kali das *Disulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans*, $(C_8H_{11}N_2S)_2$, und die *p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure*, $C_8H_{11}N_2S(SO_3H)$ (kurz „Sulfid" und „Sulfonsäure" genannt). Diese „Sulfonsäure" bildet sich, wenn das rothe, auf Salzsäurezusatz farblos werdende Oxydationsproduct des p-Amidodimethylanilins mit Unter-

1) JB. f. 1883, 1818, 1820, 1821; f. 1884, 1868; f. 1885, 2223 f. — 2) Vgl. den folgenden Auszug. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 295 (D. R.-P. 47 345). — 4) Daselbst, S. 44 (D. R.-P. 45 839). — 5) JB. f. 1879, 1169 f. — 6) JB. f. 1885, 2224 f.

schwefligsäure zusammentrifft: $C_6H_4{-}NH{-}N(CH_3)_2Cl + S_2O_3H_2 = C_8H_{11}N_2S_2O_3H + HCl$. Die „Sulfonsäure" läfst sich durch Reduction mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung in das Mercaptan und durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien in das „Sulfid" umwandeln. Andererseits geht das letztere durch schweflige Säure glatt in die „Sulfonsäure" und durch Wasserstoffaufnahme in das Mercaptan über. Diese Schwefelabkömmlinge zeigen eine grofse Reactionsfähigkeit; sie geben bei der gemeinschaftlichen Oxydation mit Aminen und Phenolen Abkömmlinge des Diphenylamins, welche die Neigung besitzen, sich in die Leukoverbindungen oder Farbstoffe der Methylenblaugruppe umzulagern. So liefert das Mercaptan, im molekularen Verhältnifs mit Dimethylanilin in neutraler oder essigsaurer Lösung oxydirt, einen grünen Farbstoff, das *Tetramethylindaminsulfid*, dessen Lösung beim Stehen oder in der Wärme Methylenblau giebt. Aus dem Mercaptan oder dem „Sulfid" und Phenol erhält man auf gleiche Weise einen Schwefelabkömmling des *Phenolblau's* [1]), der sich leicht in *Methylenviolett* [2]) umlagert. Dieses bei einer Reihe von p-Diaminen als typisch erkannte Verhalten wurde zu einem Verfahren für die Darstellung von *Methylenblau* benutzt. Dasselbe zerfällt einerseits in die Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, die Umwandlung derselben in das p-Amidodimethylanilinmercaptan, resp. in das Disulfid des letzteren, andererseits diejenige des Tetramethylindaminsulfids und die Umwandlung dieses in Wasser löslichen grünen Farbstoffes in Methylenblau. Nach dem Vorhergesagten kann man auch aus dem Methylenroth Methylenblau wiedergewinnen. In Bezug auf die genaue Ausführungsweise dieser Operationen mufs auf das Originalpatent verwiesen werden. — In einem Zusatzpatent Derselben [3]) beschrieben Sie die Darstellung von *äthylirten schwefelhaltigen Abkömmlingen der p-Diamine: Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure*, *Amidodiäthylanilinmercaptan*, *Amidodiäthylanilinsulfid*, *Dimethyldiäthylindaminsulfid*, *Dimethyltoluindaminsulfid*, *Diäthyldimethylindaminsulfid*, *Tetraäthylindamin-*

---

1) Vgl. JB. f. 1882, 1495. — 2) JB. f. 1885, 2224 f. — 3) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 350 (D. R.-P. 47 374).

sulfid und *Diäthyltoluindaminsulfid.* Aus diesen wurden nach dem gleichen Verfahren *Dimethyldiäthylthioninchlorid*, $C_{18}H_{22}N_3SCl$, *Dimethyltoluthioninchlorid*, $C_{15}H_{16}N_3SCl$, *Tetraäthylthioninchlorid*, $C_{20}H_{26}N_3SCl$, und *Diäthyltoluthioninchlorid*, $C_{17}H_{20}N_3SCl$, dargestellt. Wird einer alkalischen Lösung der Thiosulfonsäure des p-Amidomethylanilins Schwefelammonium hinzugesetzt, so scheidet sich leicht das „Sulfid“ aus. Dasselbe liefert beim Stehen seiner der Luft ausgesetzten, mäſsig concentrirten Lösungen in Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln dünne Prismen oder Nadeln eines bei 97° schmelzenden *Supersulfids des p-Amidodimethylanilinmercaptans*, welches in verdünnter, salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid oxydirt, Methylenroth giebt und bei der gleichzeitigen Oxydation mit Dimethylanilin das gleiche Roth, jedoch kein grünes, schwefelhaltiges Indamin erzeugt. Durch Reduction liefert das Supersulfid unter Schwefelwasserstoffentwickelung das ölige „Sulfid“; mit schwefliger Säure vereinigt es sich unter Schwefelabscheidung zur Thiosulfonsäure. Bemerkenswerth ist noch, daſs zur Darstellung der Thiosulfonsäuren aus den Oxydationsproducten der dialkylirten p-Diamine Gemenge von Natriumhyposulfit und Thonerdesulfat verwendet werden können.

R. Meyer[1]) hat *Tartrazin ähnliche Farbstoffe* aus den Homologen der *Phenylhydrazinsulfosäure* und *Naphtylhydrazinsulfosäure* mit Benzil und Phenanthrenchinon erhalten. Der Farbstoff aus Benzil und Phenylhydrazinsulfosäure ist gelb, jener aus Phenanthrenchinon und der gleichen Sulfosäure rothgelb gefärbt. Er stellte ferner die Thatsachen zusammen, welche für einen Uebergang der Tartrazine in gemischte Azokörper sprechen und fand, daſs das Hydrazon der Mesoxalsäure[2]) identisch ist mit *Benzolazomalonsäure* (erhalten durch Verseifen des Einwirkungsproductes von Diazobenzolchlorid auf Natriummalonsäureester).

Derselbe[3]) hat auch die Darstellung der *gelben* und *gelbrothen Farbstoffe* aus *Benzil* und den *Sulfosäuren aromatischer Hydrazine* angegeben. Danach erhitzt man eine Mischung von 1 Thl. Benzil mit 2 Thln. Hydrazinsulfosäure und 6 Thln. Wasser

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 536 (Ausz.). — [2]) Vgl. JB. f. 1875, 703; f. 1876, 730 ff. — [3]) Chem. Centr. 1889a, 208 (D. R.-P. 45 272).

so lange zum Kochen, bis das erstere verschwunden ist. Nach dem Neutralisiren mit Soda und Aussalzen erhält man den Farbstoff als gelbes, krystallinisches Pulver.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [1]) erhielt neue, die Baumwolle direct im Glaubersalzbade anfärbende *Hydrazinfarbstoffe* mittelst Condensation der aus Benzidinsulfosäure oder Diamidostilbendisulfosäure durch Diazotiren und Reduciren der entstandenen Diazokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen *Dihydrazindiphenyldisulfosäure*, resp. *Dihydrazinstilbendisulfosäure* mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin, Methylisatin, Phenanthrenchinon, Dioxyweinsäure, resp. den Sulfosäuren dieser Körper. Die erhaltenen Farbstoffe sollen sich durch Echtheit gegen Alkalien und Säuren auszeichnen.

Nach E. Lellmann [2]) verhält sich das durch Reduction von p-Nitrophenylpiperidin erhaltene *p-Amidophenylpiperidin* in Bezug auf Farbstoffbildung ähnlich dem p-Amidodimethylanilin. Durch gemeinsame Oxydation mit aromatischen Aminen oder Phenolen bilden sie *Indamine* resp. *Indophenole* [3]); oxydirt man ein Gemenge eines primären aromatischen Amins mit p-Amidophenylpiperidin, und zwar im Verhältnisse von 2:1 Mol., so entstehen *Piperidinsafranine* [4]). Ein dem Methylenblau [5]) entsprechendes *Piperidinblau* entsteht, wenn man eine salzsaure Lösung von p-Amidophenylpiperidin in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Eisenchlorid behandelt.

L. Gattermann und G. Wichmann [6]) haben das *Aldehydblau* untersucht. Sie erhielten ein solches bei der Einwirkung von Pararosanilin und Salzsäure auf Aldehyd oder Paraldehyd in der Kälte und Aussalzen des verdünnten Reactionsproductes mit Kochsalz neben einem durch letzteres Salz nicht abscheidbaren blauen Farbstoff. Dieses Aldehydblau verhält sich wie ein

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 118 (D. R.-P. 46 321); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 141 (Patent). — [2]) Chem. Zeitg. 1889, 630 (D. R.-P. 46 938); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 220. — [3]) JB. f. 1883, 1812 f. — [4]) Vgl. JB. f. 1882, 1495. — [5]) JB. f. 1883, 1818, 1820, 1821; f. 1884, 1868; f. 1885, 2223 f. — [6]) Ber. 1889, 227.

Rosanilinfarbstoff gegen Säuren, Alkalien und Reductionsmittel. Bei der trockenen Destillation entsteht aus demselben ein *Chinolinkörper*, der dem Claus'schen Dichinolin [1]) sehr ähnlich ist und eine Pikrinsäureverbindung liefert, deren Analyse es wahrscheinlich macht, dafs dieser Körper ein *Trichinaldin* sei. Die Analysen des Aldehydblau's ergaben auch, dafs dasselbe als ein wasserhaltiges *Chlorhydrat* eines *Trichinaldylcarbinols* der Formel $CCl(C_{10}H_8N)_3HCl.3H_2O$ anzusprechen sei. Aus Rosanilin und Paraldehyd gelang es Ihnen, ein analoges *Aldehydblau*, $CCl(C_{10}H_8N)_2(C_{10}H_7N.CH_3)HCl.3H_2O$, zu erhalten. Diese durch Kochsalz aussalzbaren Farbstoffe sind jedoch keine Zwischenproducte bei der Bildung des *Aldehydgrüns* [1]), da dieselben unter keinen Umständen in letzteres übergeführt werden konnten. Dagegen liefert der bei der Darstellung von Aldehydblau mit entstehende, nicht aussalzbare blaue Farbstoff mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure das Aldehydgrün. Letzteres ist seinem Verhalten nach ein schwefelhaltiges Chinolinderivat, da die demselben zu Grunde liegende Base beim Erhitzen einen Geruch nach Schwefelverbindungen und nach Chinolinbasen zeigt. Die Bildung von Aldehydblau läfst sich auf Grund der Döbner-Miller'schen Methode der Chinaldinsynthese erklären. — Nach Versuchen von F. Merkel eignet sich das *Aldehydblau* vortrefflich zum Färben mikroskopischer Präparate. Die Reaction zwischen Aldehyd und Pararosanilin verläuft bei etwa 50° nicht mehr im vorstehend angeführten Sinne; in diesem Falle erhält man einen chlorreicheren und kohlenstoffärmeren blauen Farbstoff.

K. Oehler [2]) nahm zu Seinem Verfahren der Darstellung *gelber, basischer Farbstoffe der Phenylacridingruppe* [*Benzoflavine* [3])] zwei Zusatzpatente. Ersetzt man danach in dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren den Benzaldehyd durch Toluylaldehyd oder Nitrobenzaldehyd, so erhält man die substituirten Zwischenproducte: *Tetraamidoditolylmethan* und *Mononitrotetraamidoditolylphenylmethan*, welches letztere durch Reduction

---

[1]) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1870, 768. — [2]) Chem. Centr. 1889a, 239 (D. R.-P. 45294 und 45298). — [3]) JB. f. 1888, 2871 f.

ein Pentaamidoderivat liefert. Mittelst Abspaltung von Ammoniak und nachfolgender Oxydation entstehen die Benzoflavine. Durch directes Nitriren von Tetraamidoditolylphenylmethan erhält man eine Nitroleukobase, welche wahrscheinlich mit der durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit m-Toluylendiamin erhaltenen identisch ist.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik [1]) nahm ein Zusatzpatent auf die Darstellung von *Farbstoffen* aus der Gruppe des *m-Amidophenolphtaleïns* (*Rhodamine*) [2]). Ersetzt man danach die im Hauptpatente angeführten Dialkyl-m-amidophenole durch *Phenyl-m-amidophenol* (*m-Oxydiphenylamin*), so bildet sich beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid ein *symmetrisches Diphenylrhodamin*, mit dem Anhydrid der β-Oxyphtalsäure jedoch das symmetrische *β-Oxydiphenylrhodamin*. Wird endlich bei dem ursprünglich angegebenen Verfahren Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid der Dichlorphtalsäure ersetzt, so bildet sich *Dichlortetramethyl-*, resp. *Dichlortetraäthylrhodamin*.

Wird nach einem weiteren Patent [3]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen in dem Verfahren zur Herstellung von *Rhodaminen* [4]) das Dialkyl-m-amidophenol durch *Aethylphenyl-m-amidophenol* (*m-Oxyäthyldiphenylamin*) ersetzt, so entsteht *symmetrisches Diäthyldiphenylrhodamin* (*Phenyläthyl-m-amidophenolphtaleïn*), welches ein kupferglänzendes, in Spiritus lösliches Pulver bildet und das auf Seide ein fluorescirendes rothstichiges Violett erzeugt.

Einem späteren Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik [5]) zufolge erhält man aus *symmetrischem Diphenylrhodamin* [6]) einen in Wasser löslichen Farbstoff durch Sulfuriren desselben mit rauchender Schwefelsäure von 20 bis 30 Proc. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur. — Nach einem anderen Patente derselben Farbenfabrik [7]) wurden ferner folgende *Rhodamine*

---

[1]) Chem. Centr. 1889a, 208 (D. R.-P. 45 263). — [2]) JB. f. 1888, 2873 f. — [3]) Ber. (Ausz.) 1889, 118 (D. R.-P. 46 354); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 143 (Patent). — [4]) JB. f. 1888, 2873 f. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 199 (D. R.-P. 46 807). — [6]) JB. f. 1888, 2873 f. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 378 (D. R.-P. 47 451).

erhalten: *Tetrachlortetramethyl-* und *Tetrachlortetraäthyl-Rhodamine* aus Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenol mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid; symmetrisches *Dichlor-* und symmetrisches *Tetrachlordiphenyl-Rhodamin* aus Monophenyl-m-amidophenol und Dichlor- oder Tetrachlorphtalsäureanhydrid; *symmetrische Ditolyl-Rhodamine* aus p- oder o-Monotolyl-m-amidophenol und Phtalsäureanhydrid; *Dichlor-* und *Tetrachlor-p-* (oder *-o-*) *ditolyl-Rhodamine* aus den Monotolyl-m-amidophenolen mit Dichlor- oder Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

Nach einem Patente [1]) der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning gelingt es, durch Einwirkung von Diäthylaminchlorhydrat (4 Thle.), Natriumacetat (5 Thle.) und Alkohol (8 Thle.) auf das aus Fluoresceïn und Phosphorpentachlorid entstehende *Fluoresceïnchlorid* im Autoclaven bei 200 bis 220° das *Rhodamin* [2]) zu erhalten. Da sich bei der Reaction auch ein Körper bildet, welcher erst beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Rhodamin übergeht, so ist es zweckmäfsig, das Reactionsproduct direct mit 10 procentiger alkoholischer Salzsäure etwa fünf Stunden lang zu kochen, dann den Alkohol abzudestilliren, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auszukochen und die Lösung mit Kochsalz zu fällen.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [3]) haben ferner einen der Classe der Phtaleïne und Acridine [4]) angehörigen Farbstoff, das *Flaveosin*, erhalten. Danach wird ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.), Acetyl-m-amidodiäthylanilin (2 Mol.) und Essigsäureanhydrid (1 Mol.) zwei bis drei Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man so das *Diacetyldiamidodiäthylanilinphtaleïn*, $C_{32}H_{38}N_4O_4$, in Form farbloser Prismen vom Schmelzpunkte 248°, welches in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, in heifsem Alkohol leichter löslich ist. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren (am besten mit 15 bis 20 Thln. 20 procentiger

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 465 (D. R.-P. 48 376). — [2]) JB. f. 1888, 2873 f. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 685 (D. R.-P. 49 850). — [4]) Vgl. JB. f. 1883, 678 f., 1798.

Salzsäure) bildet sich aus demselben das Flaveosin unter Abspaltung von Essigsäure und Ammoniak. Der neue Farbstoff kann mittelst Kochsalz oder Chlorzink abgeschieden werden; dessen Chlorhydrat krystallisirt in glänzenden, braungelben Nadeln, das Sulfat in cantharidenglänzenden Prismen. Die mittelst Soda aus den Salzen abgeschiedene Basis bildet goldgelbe, glänzende Blättchen. Das Flaveosin färbt Seide in schwach saurem Bade goldgelb mit grüngelber Fluorescenz, Wolle und tannirte Baumwolle dagegen rothgelb.

Nach Angabe der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [1]) entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf *Fluoresceïnchlorid* eine *Imidverbindung*, $C_{20}H_{11}Cl_2NO_2$. Werden 74 Thle. dieser Verbindung mit 60 Thln. β-Naphtylamin und 60 Thln. Chlorzink zwei Stunden auf 260° erhitzt, so entsteht ein neuer, in Spiritus löslicher *Farbstoff*.

C. Dreyfus [2]) nahm ein Patent auf ein Verfahren der Anwendung der *Primulinfarben* [3]) in der Färberei und Zeugdruckerei. Das Verfahren beruht darauf, daſs man die Azofarbstoffe aus Primulin (mit β-, α-Naphtol und Resorcin) auſserhalb der Faser durch Einwirkung diazotirten Primulins auf die alkalischen Lösungen der Phenole darstellt und diese dann im Autoclaven bei 100° mit der zweiundeinhalbfachen Menge Natriumdisulfitlösung von 50° Tw. erhitzt; die entstandene Lösung wird filtrirt und mit Kochsalz gefällt. Es resultirt ein gelbes Pulver, das in Wasser sehr leicht löslich ist und welches in der Färberei sowie im Zeugdruck angewendet werden kann. Die Farben werden daraus durch caustische Alkalien entwickelt.

H. Kupferberg [4]) erhielt tiefbraunfärbende *Azofarbstoffe* durch Diazotiren von *Phenylen*- oder *Toluylenbraun* und Combiniren der entstandenen Diazokörper mit m-Phenylendiamin, resp. m-Toluylendiamin.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 529 (D. R.-P. 48980). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 1, 859 (Engl. Pat. 9280); Chem. Soc. Ind. J. 8, 117. — [3]) JB. f. 1888, 2858, 2876. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 145 (D. R.-P. 46375).

Die Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co. in Elberfeld [1]) nahmen zwei Patente auf die Gewinnung von *gelben* bis *braunen Azofarbstoffen*. Danach erhält man in Spiritus lösliche Farbstoffe durch Combination der Diazoverbindungen der aromatischen Amine mit dem im Handel unter dem Namen Bismarckbraun oder Vesuvin bekannten Farbstoffe; durch Einwirkung von Schwefelsäure können die erhaltenen Farbstoffe in Wasser löslich gemacht werden. Analoge Farbstoffe erhält man aus den Amidoazonaphtalinen oder deren Sulfosäuren mit Bismarckbraun.

Dahl u. Co. [2]) erhielten schöne, ungebeizte Baumwolle direct anfärbende *Azofarbstoffe* durch Combination der diazotirten, schwer löslichen Sulfosäuren des geschwefelten p-Toluidins [3]) mit Salicylsäure (*Baumwollgelb*) oder β-Naphtol-α-monosulfosäure.

Ersetzt man nach R. Nietzki [4]) in Seinem Verfahren zur Darstellung von *beizenfärbenden Azofarbstoffen* aus nitrirten Diazoverbindungen und Salicylsäure [5]) diese letztere durch die mittelst Einwirkung von Kohlensäure auf die drei isomeren Kresole erhältlichen Kresotinsäuren, so entstehen ebenfalls neue, auf metallischen Beizen anfärbende Farbstoffe. Die Eigenschaft, ähnlich dem Alizarin auf gebeizten Stoffen anzufärben, scheint überhaupt allen jenen Farbstoffen eigen zu sein, zu deren Herstellung Oxysäuren verwendet werden, in denen die Carboxylgruppe zur Hydroxylgruppe in der Orthostellung steht. So giebt auch die α-Oxynaphtoësäure brauchbare Farbstoffe.

Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning [6]) erhielten durch Combination von diazotirtem o-Nitroanilin mit Salicylsäure, Kresolcarbonsäuren oder α-Oxynaphtoësäure *gelbe* und *braune Azofarbstoffe*, welche die Eigenschaft besitzen, auf metallischen Beizen zu ziehen.

S. v. Kostanecki [7]) hat gefunden, dafs sich die *Resorcinazo-*

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 663 (D. R.-P. 47 066 und 47 067); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 223. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 465 (D. R.-P. 48 465). — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 2231. — [4]) Ber. (Ausz.) 1889, 117 (D. R.-P. 46 203); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 146. — [5]) JB. f. 1888, 2882. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 464 (D. R.-P. 48 357). — [7]) Chem. Zeitg. 1889, 467 (D. R.-P. 46 479); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 144.

farbstoffe sehr leicht *nitrosiren* lassen, wenn man deren alkalische Lösung mit Natriumnitrit versetzt und hierauf in verdünnte Säure gießt. Die entstandenen Niederschläge werden colirt und nach dem Auswaschen als Pasten zum Färben verwendet. Wolle kann damit für sich oder mit Chrom- oder Eisenbeizen versehen gefärbt werden; Baumwolle hingegen kann stets nur gebeizt verwendet werden. Das nitrosirte Phenylazoresorcin liefert mit Eisenbeize dunkelolivengrüne, fast schwarze Färbungen, mit Chrombeize dagegen braune Töne.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen [1]) erhielt eigenthümliche *Diazofarbstoffe* durch Einwirkung von Phosgen, Thiophosgen, Schwefelkohlenstoff, Aldehyden, Aethylenbromid oder Aether zweibasischer Säuren (wie Oxalsäure) auf die Natronsalze der *p-Amidobenzolazosalicylsäure*, resp. der *p-Amidobenzolazokresotinsäure* [2]). Diese gelbfärbenden Farbstoffe sind auch als Derivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes, resp. Thioharnstoffes aufzufassen; sie färben Baumwolle ohne Beizen schön gelb an.

Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik [3]) können die aus Amidoazoverbindungen und Phosgen zu erhaltenden *Diazofarbstoffe* [4]) auch durch Combination der Tetrazoverbindung des Diamidodiphenylharnstoffes mit Phenolen (Salicylsäure) dargestellt werden.

K. Oehler [5]) ließ sich die Darstellung neuer *Diazofarbstoffe* aus Amidophenol-, sowie aus Amidokresolsulfosäuren und α-Naphtylamin, und die Verwendung derselben zur Herstellung von Wolle violett, blau und schwarz färbenden *Tetrazofarbstoffen* patentiren. Danach werden die *Amidophenolsulfosäuren* diazotirt und zunächst mit α-Naphtylamin combinirt; die entstehenden Zwischenproducte sodann abermals diazotirt und nun mit der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure, mit dem R-Salz oder mit α-Naphtolsulfosäure combinirt.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1889, 179 (D. R.-P. 46 737). — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2880. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 405 (D. R.-P. 47 902). — [4]) Siehe voranstehenden Auszug. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 496 (D. R.-P. 45 994); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 50 (Patent).

H. H. Leigh und R. G. Williams [1]) erhielten die Baumwolle direct färbende *Tetraazofarbstoffe* durch Combination von *Tetraazodiphenyl* und dessen Homologen und Sulfosäuren mit *Dihydroxytoluol*, seinen Homologen, Substitutionsproducten und Sulfonsäuren. — Dieselben [2]) stellten auch direct färbende *Tetraazofarbstoffe* mittelst Combination von *Tetraazodiphenyl* oder dessen Homologen mit *Diazoamidokörpern* und darauf folgende Substitution der letzteren durch Phenole oder Amine dar.

Die Farbenfabriken vormals F. Bayer u. Co. [3]) haben *gemischte Azofarbstoffe* erhalten durch Combination der *Tetraazoverbindungen der p-Diamine* mit *β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure* [4]) (1 Mol.) und einem Phenol oder Amin (1 Mol.).

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [5]) erhielt *violette* bis *braunviolette gemischte Tetraazofarbstoffe* durch Combination von diazotirtem *Benzidin* oder *Tolidin* (1 Mol.) mit *α-Naphtoldisulfosäure* (1 Mol.) und Paarung des erhaltenen Zwischenproductes mit *α-* oder *β*-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Dimethylphenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin, *β*-Naphtol oder *β*-Naphtolmonosulfosäure (1 Mol.).

L. Casella und Co. [6]) erhielten durch Combination der *β-Naphtylamindisulfosäure* mit *Tetraazodiphenyl* einen rothen, licht- und säurebeständigen *Azofarbstoff*. Die *β*-Naphtylamindisulfosäure wird zu diesem Zwecke aus der *β*-Naphtol-*δ*-disulfosäure [7]) durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck gewonnen.

Nach einem Patent [8]) der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin erhält man *braune Azofarbstoffe*, wenn man den aus *Tetraazodiphenyl*, *Salicylsäure und Resorcin* erhältlichen Farbstoff [9]) in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen (*Diazobenzolsulfosäure*, *α-Diazonaphtalinsulfosäure*) von Neuem combinirt. Diese Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize an.

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 280, 281 (Engl. Pat. 5404, 6743). — [2]) Daselbst, S. 281 (Engl. Pat. 15654). — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 377 (D. R.-P. 46623). — [4]) JB. f. 1887, 2581. — [5]) Chem. Centr. 1889a, 239 (D. R.-P. 45342). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 258 (D. R.-P. 46711). — [7]) Vgl. JB. f. 1888, 2717 f. — [8]) Ber. (Ausz.) 1889, 117 (D. R.-P. 46328); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 142 (Patent). — [9]) JB. f. 1888, 2892.

Dieselbe Gesellschaft[1]) bereitet einen schönen, blaurothen, die Baumwolle direct färbenden *Azofarbstoff*, das *Diaminroth 3 B*, durch Combination von diazotirtem *Tolidin* mit dem Natronsalz der *F-Naphtylaminsulfosäure*[2]). Die freie Farbstoffsäure ist in Wasser unlöslich und das Natronsalz ist schwer, das Magnesium- und Kalksalz in siedendem Wasser unlöslich.

Dieselbe Gesellschaft[3]) erhielt auch zwei Patente auf die Herstellung von *blauen Azofarbstoffen* durch Combination von diazotirtem Benzidin, Tolidin, Diamidostilben, Dianisidin, Diphenetidin oder deren Sulfosäuren mit Ihrer neuen *α-Naphtoldisulfosäure*[4]). Die letztere Säure kann theilweise durch *α*- oder *β*-Naphtol und deren Sulfosäuren unter Bildung blauvioletter Farbstoffe ersetzt werden. — Dieselbe Gesellschaft[5]) erhielt sodann ein Patent auf die Herstellung von rothen, braunen, violetten und blauschwarzen *Azofarbstoffen* aus Ihrer *α-Naphtoldisulfosäure* mit Diazoverbindungen überhaupt.

K. Oehler[6]) bereitete *orangefarbene*, die Baumwolle ohne Beizen im alkalischen Bade anfärbende *Azofarbstoffe* durch Combination von *Tetraazoditolyl* (1 Mol.) mit *o*- oder *m-Kresolcarbonsäure* (1 Mol.) und Einwirkung des schwer löslichen Zwischenproductes auf *Toluylendiaminsulfosäure* (1 Mol.).

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[7]) erhielt neue *Azofarbstoffe* aus *Tetraazoditolyl* und *α-Amidonaphtalin-ε-disulfosäure*[8]). Besonders schöne Producte entstehen, wenn man Tetraazoditolyl und die genannte Sulfosäure im Verhältnisse von 1:1 Mol. zu einem Zwischenproduct vereinigt und dieses dann mit *β*-Naphtylamin oder *β*-Naphtylamin-*β*-sulfosäure combinirt.

L. Casella u. Co.[9]) liefsen sich ferner die Darstellung von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 405 (D. R.-P. 48 074). — [2]) Vgl. JB. f. 1888, 2178, 2700 f. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 280 (Engl. Pat. 5909). — [4]) Siehe diesen JB., S. 2670. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 281 (Engl. Pat. 5910). — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 296 (D. R.-P. 47 235). — [7]) Chem. Zeitg. 1889, 631 (D. R.-P. 64 953); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 221. — [8]) Siehe diesen JB., S. 2671. — [9]) Chem. Centr. 1889a, 495 (D. R.-P. 46 134); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 42 (Patent).

Azofarbstoffen aus Ihren *ätherificirten Oxydiphenylbasen* und deren *Sulfosäuren* [1]) patentiren. Durch Diazotiren dieser Basen und Combiniren mit Aminen oder Phenolen entstehen Baumwolle direct färbende Farbstoffe; Phenol, Salicylsäure, Kresol, Anilin und Toluidin liefern gelbe, α- oder β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren rothe, sowie α- und β-Naphtol resp. deren Sulfosäuren blaue Farbstoffe. Orangerothe, bordeauxrothe und violette gemischte Azofarbstoffe werden durch Combination der diazotirten neuen Basen (1 Mol.) mit zwei verschiedenen Componenten gewonnen.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [2]) erhielt aus diazotirtem *Dianisidin* und Ihrer neuen *α-Naphtoldisulfosäure* [3]) *blaue*, die Baumwolle direct färbende *Azofarbstoffe.* — Nach weiteren Angaben Derselben Gesellschaft [4]) kann man auch vermittelst der neuen *α-Naphtoldisulfosäure* und den Salzen des *Tetraazodiphenyls* oder *Tetraazoditolyls blauviolette* resp. *rothviolette Azofarbstoffe* erhalten.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel [5]) erhielt *Tetraazofarbstoffe* durch Combination von diazotirtem *p-Diamido-p-diphenoläthylenäther* [6]) mit Salicylsäure, Naphtionsäure, β-Naphtylaminmonosulfosäure von Brönner [7]), β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure [8]), β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer [9]), β-Naphtol-δ-monosulfosäure [10]) und β-Naphtoldisulfosäure R.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [11]) stellte *gelbe* bis *braune Tetraazofarbstoffe* dar durch Combination von *Tetraazodiphenyl* (1 Mol.) mit *Salicylsäure* (1 Mol.) und den *Resorcinazofarbstoffen* (1 Mol.) aus Amidobenzolsulfosäuren, Amidoazobenzolsulfosäuren und α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen am Rhein [12]) liefs sich die Darstellung von *Tetraazofarbstoffen* aus

---

[1]) Dieser JB., S. 2666. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 257 (D. R.-P. 47 136). — [3]) Dieser JB., S. 2670. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 223 (D. R.-P. 47 068). — [5]) Daselbst, S. 321 (D. R.-P. 47 301). — [6]) JB. f. 1888, 2897. — [7]) JB. f. 1883, 1797. — [8]) JB. f. 1887, 2581. — [9]) JB. f. 1869, 489. — [10]) JB. f. 1888, 2892. — [11]) Chem. Zeitg. 1889, 467 (D. R.-P. 46 501); Ber. (Ausz.) 1889, 178 (Patent). — [12]) Chem. Zeitg. 1889, 467 (D. R.-P. 46 438); Ber. (Ausz.) 1889, 177 (Patent); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 143.

Carbazol patentiren. Danach wird eine Lösung von Carbazol in Eisessig bei 80 bis 100° mit Salpetersäure behandelt und das nach dem Erkalten auskrystallisirende *Dinitrocarbazol* mit Zinnsalz oder besser mit Zinkstaub und Natronlauge in ein *Diamidocarbazol* übergeführt. Letzteres Product wird diazotirt und mit Phenolen oder Aminen gepaart. Durch Combination mit 2 Mol. Salicylsäure entsteht das *Carbazolgelb*, welches auch ungebeizte Baumwolle anfärbt.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [1]) erhielt auch (vgl. S. 2866) neue *blaue Azofarbstoffe* durch Combination von *Tetraazostilben* mit der neuen *α-Naphtol-ε-disulfosäure* [2]).

Dieselbe Gesellschaft [3]) erhielt neue *rothe* bis *braunrothe*, die vegetabilische Faser direct anfärbende *Azofarbstoffe* durch Einwirkung von *Tetraazostilben* auf *β-Naphtylamindisulfosäure R* im Verhältnisse von 1:1 Mol., und Combination dieses Zwischenproductes mit Naphtylamin, resp. dessen Sulfosäuren.

E. Noelting [4]) schrieb einen Aufsatz über *substantive Baumwollfarbstoffe* (*Azofarbstoffe*), in welchem Er zunächst auf die Thatsache hinwies, dafs es die charakteristische Eigenschaft aller bis jetzt bekannten, substantive Farbstoffe liefernden Basen ist, die beiden Amidogruppen entweder in der Parastellung zu einander oder zur Bindestelle der beiden Benzolkerne zu besitzen. Er besprach dann die von Rosenstiehl und Noelting [5]) entdeckten und von der Société anonyme des matières colorantes de St. Denis et Paris in den Handel gebrachten Farbstoffe aus Azoxyanilinen, welche sich von metasubstituirten Diaminen ableiten, vollkommen säurebeständige Töne liefern, ferner Baumwolle ebenfalls, wenn auch nicht so intensiv wie die Congofarbstoffe, direct anfärben, und gab Recepte zum Färben mit diesen Farbstoffen (*Rouge de St. Denis*) von Rosenstiehl, H. Koechlin und C. Schoen an.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 631 (D. R.-P. 46971); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 222. — [2]) Siehe diesen JB., S. 2670. — [3]) Chem. Zeitg. 1889, 631 (D. R.-P. 47026); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 223. — [4]) Chem. Zeitg. 1889, 777. — [5]) JB. f. 1888, 2879.

St. v. Kostanecki [1]) hat Seine Untersuchungen [2]) über *beizenfärbende Farbstoffe* fortgesetzt. Zunächst fand Er, dafs auch das flüchtige Nitrobrenzcatechin, sowie das Phenanthrenchinonoxim [3]) und das Retenchinonoxim [4]) Beizen anfärben, während das Anthrachinonoxim [5]) dieses nicht bewirkt. Ferner fand Er, dafs o-Chinondioxime und o-Oxyoxime beizenfärbende Farbstoffe sind. Auch bei manchen o-Chinonen, resp. Oxychinonen läfst sich die Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen, verfolgen. So färben das Oxynaphtochinon und das Oxyjuglon [6]), ferner das Dioxychinon, die Chloranilsäure, die Nitranilsäure und die Rhodizonsäure Beizen an.

W. G. Thompson und W. H. Claus [7]) erhielten *gelbe* bis *braune Azofarbstoffe* durch Einwirkung von Diazo- resp. Tetraazoverbindungen auf Abkochungen der Farbhölzer.

E. von Cochenhausen [8]) schrieb einen Aufsatz über die *Werthbestimmung des Indigo's* durch chemisch-analytische Methoden und durch Probefärben, in welchem Er eine kritische Zusammenstellung der verschiedenen, zur Bestimmung von Indigo vorgeschlagenen Methoden brachte. Er verwirft alle diese Methoden und ist der Ansicht, dafs das Probefärben die richtigsten Anhaltspunkte über den Werth des Indigo's und des Indigocarmins liefere.

A. Leonhardt und Co. [9]) haben *gelbe*, *orange* bis *braune Farbstoffe* aus *p-Mononitrotoluolsulfosäure* erhalten. Das Verfahren hierzu besteht darin, dafs man die genannte Säure oder ein Salz derselben unter Zusatz oxydabler Körper in Wasser oder einem flüssigen oxydablen Medium, wie Spiritus oder Glycerin, gelöst, resp. vertheilt mit kaustischem Alkali so lange erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Als oxydable Körper werden angeführt: Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure,

---

1) Ber. 1889, 1347. — 2) JB. f. 1887, 2713. — 3) JB. f. 1883, 989. — 4) JB. f. 1885, 708. — 5) JB. f. 1883, 989 f. — 6) JB. f. 1885, 1282 f. — 7) Chem. Soc. Ind. J. 8, 538 (Engl. Pat. 14836). — 8) Chem. Centr. 1889a, 116 (Ausz.). — 9) Ber. (Ausz.) 1889, 116 (D. R.-P. 46252); Zeitschr. angew. Chem. 1889, 145.

Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltige Substanzen, Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, ferner schweflige, arsenige und antimonige Säure, sowie deren Salze. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Bade direct an.

H. Caro[1]) liefs sich die Herstellung von *Naphtolgelb S*[2]) patentiren, welches durch Sulfurirung und nachfolgende Nitrirung aus α-Naphtol erhalten werden kann, wobei ein besonderes Gewicht auf die anfängliche Herstellung höher sulfurirter Verbindungen (Trisulfosäure) und den Eintritt von zwei Nitrogruppen gelegt wird.

Kern und Sandoz[3]) haben sich die Darstellung von *Gallussäure-Methyläther* und eines *Farbstoffes* aus demselben, *„Prune“* genannt, patentiren lassen. Der Methyläther wird aus der methylalkoholischen Lösung von Gallussäure oder Tannin[4]) mit Salzsäure oder Schwefelsäure als ein in heifsem Wasser löslicher krystallwasserhaltiger Körper gewonnen, der aus Methylalkohol in wasserfreien, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkte 202° erhalten werden kann. 10 kg dieses Methyläthers werden sodann zur Gewinnung des Farbstoffes mit 12 kg *Nitrosodimethylanilin*chlorhydrat und 80 kg Methylalkohol am Rückflufskühler vier Stunden lang gekocht. Der Farbstoff scheidet sich schon aus der warmen Flüssigkeit zum gröfsten Theil in Form von kleinen, braunen Nadeln als Chlorhydrat aus. Derselbe löst sich sehr leicht in Wasser auf und zeigt grofse Verwandtschaft zu den üblichen Beizen. Er giebt sehr licht- und waschechte Lacke und eignet sich daher besonders für die Baumwollfärberei.

J. R. Geigy u. Co.[5]) erhielten, ähnlich der Darstellung von Gallocyanin[6]), durch Erhitzen von 2 Thln. *Gallaminsäure*[7]) mit 3 Thln. *Nitrosodimethylanilin* in essigsaurer Lösung einen *blauvioletten Farbstoff*, welcher sich in Form seiner *Disulfitverbindung* zum Druck eignet. Der Farbstoff löst sich in Wasser, Säuren

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 537 (Engl. Pat. 5305). — [2]) JB. f. 1882, 782. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 43 (D. R.-P. 45 786). — [4]) Vgl. Ernst und Zwenger, JB. f. 1871, 625. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 556 (D. R.-P. 48 996). — [6]) JB. f. 1882, 1496; f. 1883, 1804. — [7]) JB. f. 1882, 916.

und concentrirten Laugen; beim Verdünnen der alkalischen Lösung scheidet sich die freie Farbbase in violettrothen Flocken vollständig ab.

G. Saget [1]) hat versucht, das Calcium im *Türkischroth* [2]) durch äquivalente Mengen anderer zweiwerthiger Metalle zu ersetzen, indem Er das mit Thonerde gebeizte Gewebe mit Alizarin in Gegenwart der Carbonate der betreffenden Metalle ausfärbte und dann in der beim Türkischrothprocefs üblichen Weise weiter behandelte. Er erhielt dann Färbungen, welche in Bezug auf Echtheit dem gewöhnlichen Türkischroth nichts nachgaben. Die Carbonate der Metalle gaben folgende Färbungen:

Baryum	Blauroth (carmoisinfarben),
Strontium	Roth, schwach bläulich,
Magnesium	Braunroth, bläulich,
Mangan	Braunroth, gelblich,
Zink	Granatbraun, licht,
Nickel	Granatviolett, licht,
Kupfer	Weinroth, dunkel,
Blei	Granatroth, licht.

Fischli [3]) berichtete über die *Theorie des Adrianopelroths* [4]). Er arbeitete mit reiner *Ricinusölsäure* und deren Salzen und erhielt dabei in Bezug auf Schönheit der Farben dieselben Resultate, wie beim Arbeiten mit dem Türkischrothöl [5]) des Handels. Durch doppelte Umsetzung zwischen einem ricinusölsauren Alkali und einem *Thonerdesalz* erhielt Er eine Verbindung der Formel $Al_2O(OH)_2(C_{18}H_{33}O_3)_2$, welche, mit Alizarin und Wasser erhitzt, allmählich lebhaft sich röthet und dann von kochender Seifenlösung nicht angegriffen wird. Er besprach ferner den Vorgang beim Färben von Türkischroth, sowie die Wirkung des Dämpfens und Seifens.

E. Noelting und F. Binder [6]) berichteten über die Preisarbeit von M. Fischli über die *Türkischrothfärberei* [7]). Aus den diesbezüglichen Versuchen des Letzteren geht hervor, dafs der

---

1) Monit. scientif. [4] 3, 1266. — 2) JB. f. 1885, 2246 f. — 3) Chem. Centr. 1889a, 557 (Ausz.). — 4) JB. f. 1885, 2246 f. — 5) Vgl. JB. f. 1883, 1789; f. 1884, 1344, 1845; f. 1887, 2683. — 6) Chem. Soc. Ind. J. 8, 188 (Ausz.). — 7) Siehe voranstehenden Auszug.

Türkischrothlack als eine Verbindung der Ricinusölsäure mit Thonerde und Alizarin anzusehen ist.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik [1]) erhielt blaue bis grüne *Schwefelsäureabkömmlinge des Alizarinblau's* [2]) durch Einwirkung von Schwefelsäure unter verschiedenen Umständen auf Alizarinblau. Eine *Alizarinblauschwefelsäure* bildet sich, wenn man Alizarinblau mit niedrigprocentiger (Nordhäuser) rauchender Schwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur behandelt. Erhöht man hierbei diese letztere auf 100 bis 200°, so bildet sich eine *Alizarinblausulfosäure*. Zur Erzeugung von *Alizarinblaugrün* wird Alizarinblau mit hochprocentiger rauchender Schwefelsäure (also mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelsäureanhydrid) auf eine 50° nicht übersteigende Temperatur erwärmt, bis dasselbe in Wasser, Säuren und Alkalien löslich ist; dieses Zwischenproduct giebt nach dem Verdünnen mit Wasser beim Erwärmen oder längerem Stehen der sauren oder alkalischen Lösungen das Alizarinblaugrün. Letzteres kann auch aus dem Zwischenproduct mittelst concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen oder Stehenlassen der Lösung gewonnen werden. Dieser Farbstoff liefert mit Disulfiten in Wasser lösliche Verbindungen [3]). Erhitzt man das Alizarinblaugrün mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100 bis 200°, so entsteht *Alizaringrün*.

L. Siebold [4]) beschrieb *Farbholzextracte und ihre Verfälschungen*; Er empfahl zur Prüfung der Extracte das Vergleichsfärben auf mit Dichromat gebeizter Schafwolle.

L. Bruehl [5]) besprach die Industrie der *Farbhölzer* und *Extracte*.

G. Toll und W. P. Thompson [6]) haben zur Klärung des *Baumwollsamenöls* unter gleichzeitiger Gewinnung des *Farbstoffes* vorgeschlagen, das Oel zunächst bei 100° mit einer Sodalösung zu mischen, dann das abgeschiedene Oel zur vollständigen Entfärbung bei 150 bis 200° mit Walkerde zu behandeln.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 222 (D. R.-P. 46 654). — [2]) JB. f. 1882, 1511. — [3]) Vgl. JB. f. 1883, 1821. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 365. — [5]) Daselbst, S. 612 (Ausz.). — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 467 (Engl. Pat. 15 647).

Nach E. Dieterich[1]) sind die *Gallus-Tinten*, welche Eisenoxydsalze enthalten, besser als diejenigen, in welchen das Eisen als Oxydul vorkommt. Gute Gallustinten sollen mindestens 60 Thle. Gerbstoff auf 4 Thle. Eisen aufweisen. Eine empfehlenswerthe Vorschrift hierfür ist folgende: 50 g Tannin werden in 540 ccm Wasser aufgelöst und hierzu 40 g Eisenchloridlösung (entsprechend 4 g Eisen), 1 g Schwefelsäure nebst 400 ccm Wasser gebracht; das Gemisch wird 10 bis 15 Minuten lang gekocht und dann 30 g Zucker, sowie 10 g Anilin-Wasserblau 1 B hinzugegeben.

C. Appelbaum[2]) hat gefunden, dafs die nach Berzelius' Vorschrift erzeugte *Vanadintinte* ein unbrauchbares Gerinnsel vorstellt und dafs man eine für gewisse Fälle brauchbare Vanadintinte nur dann erhält, wenn man 10 g Tannin in 100 g destillirtem Wasser löst, sowie hierzu eine Lösung von 0,4 g vanadinsaurem Ammoniak in 10 g destillirtem Wasser beimischt und mäfsig stark schüttelt. Diese Tinte ist anfangs tiefschwarz, fliefst gut aus der Feder, trocknet rasch ein und ist absolut nicht copirfähig. Nach einiger Zeit werden sowohl die Schriftzüge, als auch die Tinte im Gefäfse immer mehr gelb.

B. Piffard[3]) erhielt eine der *Tusche* (*Indian-Jak*) ähnliche Farbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher.

Photographie.

Von J. M. Eder[4]) erschien ein „Ausführliches Handbuch der *Photographie*", deren zwei bis jetzt der Redaction vorliegenden Lieferungen im Wesentlichen eine Geschichte der *Photochemie* vom Alterthum bis zu Daguerre (1839) bringen. Es sind chronologisch, sowie mit grofser Sorgfalt zusammengestellte Daten, die in acht Abschnitten: von Aristoteles bis zu den Alchemisten,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1889, 381 (Ausz.). — [2]) Dingl. pol. J. 271, 423. — [3]) Chem. News 59, 47 (Corresp.). — [4]) Halle, Verlag von W. Knapp.

von den neueren Naturforschern bis Beccarius und Bonzius (1757), von der „Gyphantie oder die Erdbeschreibung“ (welche bereits 1761 Andeutungen über die Möglichkeit giebt, photographische Bilder zu erzeugen) bis Scheele, der 1777 in seiner Abhandlung über Luft und Feuer Versuche über die chemischen Wirkungen des Lichts anstellte und dessen Zeitgenossen Priestley; von hier bis Senebier (welcher die Veränderungen von Hölzern, sowie von grünen Pflanzentheilen am Lichte entdeckte), von Scopoli (1783) bis Rumford (1798), von Vauquelin (1798) bis Davy, der 1802 Versuche Wedgwoods' über die Anwendung von Silbernitrat zur Fixirung von Lichtbildern veröffentlichte, von da bis Gay-Lussac und Thénard (in welchem Zeitabschnitt Berthollet 1803 Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit von Chlorsilber, Gay-Lussac und Thénard 1809 solche über Chlorwasser mittheilten), sowie endlich von der Entdeckung der Photographie in natürlichen Farben durch Seebeck (1810) bis zur Bekanntmachung der Daguerreotypie (1839) die einschlägigen Fortschritte behandeln. Dem Werke kann durchaus Gründlichkeit und Uebersichtlichkeit nachgerühmt werden.

P. T. Austen [1]) beschrieb die Herstellung einer *Dunkelkammer für photographische Zwecke* und die gebräuchlichen *Entwickler*.

Aus einem längeren Berichte von J. M. Eder [2]) über *Fortschritte der Photographie* konnte Nachstehendes entnommen werden. A. Miethe rechnete Tabellen aus über die Bestimmung der günstigsten Oeffnungen der *Lochcamera* für verschiedene Cameralängen und A. Wagner stellte gute Aufnahmen mit einer solchen Camera, welche einen Lochdurchmesser von 0,3 mm besafs, her. — A. und L. Lumière haben Versuche ausgeführt über die *Anfangswirkung des Lichtes* und den *Effect intermittirender Lichtwirkungen* auf Bromsilbergelatineplatten. — G. Fritz hat die *Lichtempfindlichkeit verschiedener Farbstoffe* studirt und gefunden, dafs *Anilinfarben* auf Holzstoffpapier im Sonnenlichte viel rascher zerstört werden als auf Hadernpapier. — Ives hat Versuche zur *Photo-*

---

[1]) Separatabdruck. — [2]) Dingl. pol. J. 273, 91, 413; 274, 31, 142.

graphie dunkler Wärmestrahlen ausgeführt, welche ergaben, dafs die Wärmestrahlen das Phosphorescenzlicht einer mit Leuchtfarbe bestrichenen Tafel auslöschen. — C. Koppe schrieb ein Buch über *Photogrammetrie.* — Zettnow berichtete über *Mikrophotographie* unter Anwendung von grünem Licht und grünempfindlichen Platten. Zu diesem Zwecke brachte Er vor dem Condensator des Mikroskopes eine Glaswanne mit einer grünen Lösung an; solche Lösungen werden aus Kupfervitriol, Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder aus Kupfernitrat, Chromsäure und Wasser erzeugt. Eder verwendete zum gleichen Zwecke eine Lösung von Pikrinsäure und Indigoschwefelsäure. — C. Fränkel schrieb über das Verfahren der *photographischen Darstellung von Bacterienpräparaten.* — Neuhaus empfahl zur *Färbung der Bacterien oder Bacillen* zum Zwecke der Photographie die Anwendung von Campècheholzextract und chromsaurem Kali. — Schirm verbesserte das *Magnesiumblitzlicht*, indem Er in eigens construirten Lampen Magnesiumpulver durch die Flamme in der Längsrichtung blies. — Newcomb empfahl ein *Magnesiumblitzlicht*, bestehend aus 1 Thl. Magnesiumpulver und 5 bis 7 Thln. trockenem Natriumnitrat. — Boissonas stellte *photographische Aufnahmen* des Genfer Sees *bei bengalischer Beleuchtung* her. — E. v. Gotthard erzeugte *photographische Bilder von Johanniskäfern* und auch von den viel schwächer leuchtenden Larven; Vanrout und ebenso Farini erwirkten sogar die Bildung *photographischer Diapositive beim Lichte tropischer Leuchtkäfer* (*Lampyris noctiluca*). — L. Belitski hat gefunden, dafs der Uebelstand des *unsicheren Reifens der Bromsilbergelatineemulsion* beim ammoniakalischen Processe in dem ungleichartigen Abkühlen der Gemische von ammoniakalischer Silbernitratlösung, Bromkalium und Gelatine, sowie in der Einwirkung des Ammoniaks auf die übrigen Bestandtheile der Mischung liege. Er stellte daher eine Emulsion mittelst Silberoxyd-Ammoniak her und fügte nach beendigter Digestion eine genau gemessene Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu. — Eder beschrieb eine Methode zur Herstellung von *Emulsion mit citronensaurer Silberoxydammoniaklösung* für Platten mittlerer Empfindlichkeit. Zu diesem Zwecke werden gelöst: A) 24 g Brom-

kalium, 6 ccm Jodkaliumlösung (1:10), 20 g Winterthur-Gelatine in 250 ccm Wasser; B) 30 g Silbernitrat, 3 g Citronensäure in 250 ccm Wasser und Ammoniak bis zur völligen Klärung. Man mischt A und B bei 40 bis 50° in der Dunkelkammer, läfst die Mischung bei 40° etwa 1/2 bis 3/4 Stunde auf dem Wasserbade stehen und fügt noch 15 bis 20 g in Wasser gequollene und geschmolzene Gelatine hinzu. — Perutz brachte *Eosinsilberplatten* in den Handel, bei welchen die Emulsion in geeigneter Weise mit Eosinsilberlösung oder *Erythrosinsilber*lösung versetzt ist. — V. Schumann hat gefunden, dafs die *Emulsionen* mit Vermehrung des Farbstoffes (Erythrosin) an *Gesammt-* und *Gelbempfindlichkeit* zunehmen. — E. Zettnow fand, dafs *Erythrosinsilber* bei Gegenwart von Bromkalium zersetzt wird, dafs jedoch der Farbstoff das 2,5- bis 7 fache seines Gewichtes an Bromsilber in Lösung zu halten im Stande sei. Erythrosinsilber löst sich in reinem Wasser im Verhältnifs von 1:60000 bis 1:80000; *Methyleosinsilber* dagegen in 1125 Thln. und *Rose-bengal-Silber* in 100000 Thln. Wasser. Zettnow beschrieb auch die Darstellung dieser Silberverbindungen und stellte durch spectroskopische Untersuchungen fest, dafs das Erythrosin und dessen Silberverbindung den anderen Eosinen weit überlegen ist. — Burback photographirte den *ultrarothen Theil des Sonnenspectrums* mittelst des Rowland-Gitters und Cyaninplatten von der Fraunhofer'schen Linie *A* bis zur Wellenlänge 9900 und erhielt 52 Linien mit 7100 bis 8000. — E. Albert erzeugte *orthochromatische Collodiumemulsionen* aus gewaschener Bromsilber-Collodiumemulsion von geringer Empfindlichkeit, welche durch Zusatz einer Lösung von Eosinsilber in alkoholischem Ammoniak (bei welcher das überschüssige Ammoniak mit Pikrinsäure neutralisirt ist) farbenempfindlich wird. — Balagny zeigte, dafs man *Hydrochinon*, Soda und Natriumsulfit im Vorrathe mischen und als *Entwickler* sofort oder nach längerem Aufbewahren verwenden kann. — Baltin verwendete beim *Hydrochinonentwickler* an Stelle des Natriumcarbonates das kräftiger wirkende Kaliumcarbonat. — Eder und Lenhard gaben folgende Vorschrift zur Erzeugung eines *Hydrochinonentwicklers*: Hydrochinonlösung: 10 g Hydrochinon, 40 g Natriumsulfit und

400 ccm Wasser; Potaschelösung: 20 g Potasche und 200 ccm Wasser. Man mischt 40 ccm Hydrochinonlösung mit 20 ccm Potaschelösung. — In Anbetracht verschiedener Angaben untersuchte Eder neuerdings *Brenzcatechin* als *Entwickler* und fand, dafs dasselbe eine vortreffliche Entwickelungssubstanz sei. — M. Andresen empfahl als *Entwickler* das *p-Phenylendiamin*, *p-Toluylendiamin* und das *Xylylendiamin*. — Nach Versuchen von Eder und v. Reisinger wirkt das *p-Phenylendiamin* im Vereine mit Potaschelösung gut als *Entwickler* für Bromsilber-Gelatineplatten. — M. Andressen brachte als *Entwickler* das Natriumsalz der *Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure* unter dem Namen *Eikonogen* in Vorschlag; dasselbe wird im Vereine mit Natriumsulfit und Soda verwendet und gab Andressen hierfür Recepte an. — E. Vogel machte mit diesem neuen Entwickler Versuche und fand, dafs man die Menge *Eikonogen* in demselben herabsetzen kann. — Eder beschrieb die Verwendung der *Sulfite in der Photographie*. — Aus England wurde das *Kaliummetadisulfit*, ($K_2 S_2 O_5$), in den Handel gebracht und Kahlbaum erzeugte wasserfreies *Natriumsulfit*. — Nach A. Lainer kann man Alaun und Fixirnatron ohne Trübung mischen, sobald man ersterem etwas Natriumsulfit beimengt. — Carbutt brachte als Ersatz photographischer Glasplatten *Celluloïdplatten* in den Handel. — Nach Waterhouse giebt die Lösung von Pyroxylin in Amylacetat eine collodiumartige Flüssigkeit, welche Verwendung in der Photographie finden kann. Eine solche Lösung ist auch nach E. Vogel der *Zaponlack*. — F. v. Brühl hat gefunden, dafs die Copien mit *Platintyppapier* von Pizzighelli [1]) kräftiger werden, wenn man das Papier vor dem Einsetzen in den Copirrahmen über heifsen Wasserdampf hält oder auch nur kräftig anhaucht. — Willis' neues *Platinpapier* ist ein mit oxalsaurem Eisenoxyd präparirtes Papier, welches mit Kaliumoxalat und Platinsalz entwickelt wird. — Waterhouse beschrieb die Herstellung von *Lichtpausen* mit blauen Linien auf weifsem Grunde nach Art des Pellet'schen Gummi-Eisenprocesses [2]). — Wilkinson schrieb über

---

[1]) JB. f. 1888, 2906. — [2]) JB. f. 1879, 1177.

das *photolithographische Umdruckverfahren* auf Bromsilbergelatinepapier. — Die Actiengesellschaft Les Arts Graphiques hat ein Verfahren angegeben, um *abgetönte Photographien* für den *Pressendruck* geeignet zu machen. — Ein neues *Prägeverfahren mittelst Lithographiesteinen* hat A. Strasilla angegeben. — M. Jaffé berichtete über die Ueberführung der mittelst fetter Farbe auf Stein oder Metall hergestellten Umdrucke in *Asphaltbilder*. — D. E. Albert beschrieb den *Blitzdruck*. — Husnik schrieb ein Buch über die *Heliographie* und E. Kiewning ebenfalls ein solches über diesen Gegenstand. — Eder besprach den *typographischen Farbendruck*, wie derselbe vorzugsweise von Angerer und Göschl in Wien ausgeübt wird. — Abney berichtete über die *Aenderung* verschiedener *Farben im Lichte*. — Eder gab zum Schlusse Seines Berichtes auch eine Zusammenstellung der wichtigsten Erscheinungen der einschlägigen *Literatur*.

H Norris [1]) hat Recepte zur Darstellung *hochempfindlicher Collodiumemulsionen* angegeben. Nach dem einen Recepte taucht man die Platten in eine Lösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol, welche mit einer solchen von Silbernitrat in Glycerin versetzt ist. Darauf kommt die Platte in ein 24° warmes Bad, bestehend aus einer Lösung von Bromkalium in Wasser, Alkohol und Methyläther; je länger die Platte in diesem Bade bleibt, um so empfindlicher wird sie. Nach dem Herausnehmen wird die Platte mit Wasser gewaschen, bleibt dann 10 bis 15 Minuten in einer sehr verdünnten Kalilösung, darauf 15 bis 45 Minuten in einer 0,4procentigen Gelatinelösung und kommt endlich in eine äufserst verdünnte Jodkaliumlösung, in der sie 10 bis 15 Minuten bleibt. Sie kann dann entweder sofort als nasse Platte, oder mit Gummi, Gelatine, Dextrin, Zucker u. s. w. gesättigt als Trockenplatte benutzt werden. Nach der zweiten Vorschrift kommt die Platte zuerst in eine Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodsalzen und von Collodium in Aether-Alkohol. Hierauf gelangt sie in ein Bad, bestehend aus verdünnter Salpetersäure, Silbernitrat und Jodbromsilbernitrat. Letzterer Körper wird erhalten, wenn man

[1]) Chem. Centr. 1889 b, 427 (Ausz.).

Jod- oder Bromsilber einer heifsen, concentrirten Silbernitratlösung bis zur Sättigung hinzusetzt und abkühlen läfst. Nach diesem Bade kommt die Platte, ohne ein alkalisches Bad zu passiren, erst in die Gelatine- und darauf in die Jodkaliumlösung.

H. W. Vogel[1]) wies gegenüber einer entgegengesetzten Behauptung Abney's darauf hin, dafs bei dem *Chinolinroth* ganz entschieden eine *Abnahme der sensibilisirenden Wirkung* mit der Verringerung der Farbstoffquantität eintritt[2]). Ferner ist die Behauptung, man könne mit einer für Grün und Roth empfindlichen Platte auch das Gelb ohne weiteres photographiren, nach Seinen Erfahrungen nicht haltbar.

A. Lainer[3]) besprach die im Handel vorkommenden und in der Photographie Verwendung findenden *photographischen Goldsalze*, nämlich das Chlorgold, das Chlorgoldkalium, $AuCl_3KCl . 2H_2O$, und das Goldchloridnatrium, $NaCl . AuCl_3 . 2H_2O$. Er fand zugleich, dafs dieselben häufig, allerdings meist dem Preise entsprechend, einen gröfseren Ueberschufs von Chloralkalien enthalten und zog aus diesem Befunde die für die photographische Praxis sich ergebenden Consequenzen.

A. und L. Lumière[4]) haben *die Umkehrung des photographischen Bildes* durch verlängerte Lichteinwirkung mit gleichen Gelatineplatten und verschiedenen Lichtquellen studirt. Sie fanden, dafs die Reduction des Bromsilbers zuerst genau mit der Belichtungsdauer zunimmt, dann ein Maximum erreicht und hierauf bis zu einer gewissen Grenze abnimmt, über welche hinaus, auch bei sehr langer Belichtung, keine weitere Einwirkung mehr stattfindet. Die für die Praxis bequemste Belichtungsdauer, um umgekehrte Gegentypen zu erhalten, beträgt etwa 360000, wenn man mit 1 diejenige bezeichnet, welche zur Anfertigung eines guten Positivs unter einem gegebenen Negativ erforderlich ist.

Zettnow und V. Schumann[5]) haben photochemische und spectrographische Versuche über die *Silberverbindungen* der *Eosine*

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. **13**, 383. — [2]) Vgl. JB. f. 1887, 2724. — [3]) Dingl. pol. J. **271**, 30. — [4]) Chem. Centr. 1889a, 408 (Ausz.). — [5]) Chem. Zeitg. (Rep.) 1889, 100 (Ausz.).

und *des Erythrosins* ausgeführt, sowie die Löslichkeit von Erythrosinsilber in Wasser, Bromkalium-, Chlornatrium- und Jodkaliumlösung bestimmt.

G. Lippmann[1]) hat Versuche zur *Photographie* in richtigen Intensitätsverhältnissen der Farben unter Benutzung von *farbigen Gläsern* ausgeführt.

Delaurier[2]) hat Versuche für das *Photographiren* unter Anwendung *rother*, *gelber* und *blauer Gläser* ausgeführt. Dieselben ergaben, dafs das durch ein orangefarbenes Glas gegangene Licht eine gleiche photogene Wirkung für alle Objecte entwickelte.

P. Poiré[3]) hat Versuche mit *Natriumsulfit* als *Entwickler* in der Photographie ausgeführt, welche ergaben, dafs man hierzu von dem Handelsproduct mit Vortheil immer eine 25 procentige Lösung in Verbindung mit einer solchen, enthaltend 1,50 g Pyrogallussäure in 100 ccm, verwenden kann, und dafs man für den Fall, dafs die Entwickelung zu langsam vor sich ginge, nur etwas Carbonat in den Entwickler zu werfen braucht.

Thomas[4]) gab folgende Vorschrift für die Herstellung eines *Hydrochinonentwicklers* an: A) 128 Wasser, 32 schwefligsaures Natron, 5 Hydrochinon, 2 Citronensäure und 1 Bromkalium; B) 128 Wasser und 5 Aetznatron. Vor dem Gebrauche werden A und B zu gleichen Theilen gemischt. — P. Baltin[5]) stellte einen schnell wirkenden *Hydrochinonentwickler* nach folgender Vorschrift dar: Eine Lösung von 25 g Hydrochinon in 750 ccm Wasser versetzt man mit 200 g Natriumsulfit, filtrirt und löst im Filtrate 300 g Kaliumcarbonat auf. Zum Gebrauche verdünnt man diese Lösung mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser. Als Beschleuniger dient ein Zusatz von 1 bis 2 ccm einer 40 procentigen Aetzkalilösung zu 100 ccm der Entwicklerlösung.

Arnold[6]) hob in einem Aufsatze die Vortheile der Benutzung des reinen *Brenzcatechins* als photographischer *Entwickler* hervor.

---

[1]) Compt. rend. 108, 871. — [2]) Daselbst, S. 968; Bull. soc. chim. [3] 1, 706. — [3]) Compt. rend. 108, 513. — [4]) Chem. Centr. 1889 b, 111 (Ausz.). — [5]) Daselbst, S. 534 (Ausz.). — [6]) Daselbst, S. 111 (Ausz.).

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und **H. Kopp**

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, O. T. Christensen, A. Elsas, A. Fock, C. Hell, A. Kehrer, F. W. Küster, C. Laar, E. Ludwig, F. W. Schmidt, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1889.

Siebentes Heft.
(Ausgegeben August 1895.)
(Schluss des Jahrgangs.)

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1895.

ANKÜNDIGUNG.

Mit dem Bericht für 1886 ist das vorliegende Werk, der

Jahresbericht der Chemie

in den unterzeichneten Verlag übergegangen. Richtung und Ziele des Unternehmens, sowie Art und Weise der Berichterstattung werden dadurch nicht geändert. Es wird nach wie vor das Bestreben des Herausgebers sein, der das Werk nunmehr seit mehr als einem Jahrzehnt geleitet, durch Gediegenheit und Uebersichtlichkeit, unbeschadet der möglichsten Kürze der Darstellung, dasselbe praktisch und brauchbar zu gestalten. Was im Uebrigen den namentlich von der „Deutschen chemischen Gesellschaft" geäusserten Wunsch nach dem rascheren Erscheinen betrifft, so betonen Verleger und Herausgeber, dass sie mit aller Energie sowie mit allen zulässigen Mitteln dieses Ziel zu erreichen sich bestreben wollen. Es wird dabei gewünscht und gehofft, dass sie hierin nicht nur der kräftigen Unterstützung der Herren Mitarbeiter, sondern auch der Beihülfe der gesammten chemischen Welt sich zu erfreuen haben werden, als deren Ausdruck wohlwollendes Entgegenkommen erwartet wird.

Der Herausgeber: **F. Fittica.**

Die Verleger: **Friedrich Vieweg & Sohn.**

T. Bolas [1]) besprach den von Andresen empfohlenen *Eikonogenentwickler*. Derselbe besteht aus der von Letzterem dargestellten *Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure* [2]) und vereinigt in sich die Vorzüge der Pyrogallussäure und des Hydrochinons. Nach E. Vogel stellt man sich zwei Lösungen her, die eine aus 20 g Natriumsulfit, 5 g Eikonogen und 500 ccm Wasser, die andere aus 60 bis 70 g Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser. Zum Gebrauche mischt man gleiche Theile beider Lösungen.

G. D. Liveing [3]) beschrieb das *Eikonogen* (Amido-β-naphtol-β-sulfosaures Natron) [4]) und dessen Eignung als Entwickler in der Photographie. — R. Meldola [5]) beschrieb die *Darstellung des Eikonogens* durch Reduction der Nitroso-β-naphtolsulfosäure oder des aus der Schaeffer'schen β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzol erhältlichen Azofarbstoffes.

J. Schnauss [6]) besprach in einem Aufsatze die Vortheile der Verwendung des *Formaldehydes* resp. des *oxymethylsulfonsauren Alkalis* (Formaldehyd-Natriumdisulfit) in der Photographie als Zusatz zur reifenden Gelatineemulsion oder zum Entwickler.

J. H. Stebbings [7]) beschrieb verschiedene organische Reductionsmittel in ihrer Eigenschaft als *Entwickler* in der Photographie.

Einer unten angegebenen Quelle [8]) zufolge ist der chemische Vorgang beim *Verstärken durch Quecksilbersalze* der folgende: Das Sublimat wird zu Calomel und verwandelt das negative Silberbild in Chlorsilber. Nach Auswaschen, am besten mit salzsäurehaltigem Wasser, wird das Bild mit verdünntem Ammoniak oder auch mit Schwefelammonium übergossen. Im ersteren Falle verwandelt sich das Calomel in die bekannte schwarze Quecksilber-Ammoniakverbindung, während sich das Chlorsilber auflöst; im zweiten Falle bildet sich braunes Schwefelquecksilber neben Schwefelsilber.

---

[1]) Chem. Centr. 1889b, 957 (Ausz.). — [2]) Siehe diesen JB., S. 2877. — [3]) Chem. News 60, 163. — [4]) Siehe diesen JB., S. 2877. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 958. — [6]) Chem. Zeitg. 1889, 1633. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. 8, 817 (Ausz.). — [8]) Chem. Zeitg. (Rep.) 1889, 100 (Ausz.).

A. Hemsley[1]) hat zur Erzeugung eines *Blitzlichtes* für photographische Zwecke eine Mischung von gepulvertem oder granulirtem Magnesium, einem oder mehreren Nitraten und amorphen Phosphor vorgeschlagen.

M. E. Swan[2]) schrieb eine Abhandlung über *Photomikrographie*.

P. Mercier[3]) hat eine allgemeine Methode der Umwandlung photographischer Silberbilder in *Platinbilder* oder Bilder in den Elementen der Platingruppe angegeben. Danach ist es zur Erzielung guter Platinbilder oder Bilder aus den Elementen der Platingruppe unbedingt nothwendig, dafs die Bäder ein Minimum an dem betreffenden Salz und aufserdem eine organische oder Mineralsäure enthalten. Er gab auch die Zusammensetzung einiger solcher Bäder für die Erzeugung von Platin-, *Rhodium*-, *Ruthenium*-, *Palladium*-, *Iridium*- und *Osmiumbildern* an.

Pizzighelli[4]) beschrieb den photographischen *Platindruck*. Das Wesen desselben besteht in der Erzeugung eines Eisenbildes mittelst Ferrioxalat und folgendes Passiren desselben durch eine Lösung von Kaliumplatinchlorür, wodurch es in ein Platinbild umgewandelt wird. Es kann auch das Papier direct mit Eisen- und Platinsalzen präparirt sein, wodurch unter Einem bei der Belichtung die genannten Reactionen vor sich gehen.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1889, 1062 (Amerik. Pat. 407 351). — [2]) Pharm. J. Trans. [3] 20, 367. — [3]) Compt. rend. 109, 949. — [4]) Chem. Centr, 1889, 87 (Ausz.).

Autorenregister.

Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	„	Analyse.	Prüf.	„	Prüfung.
Anw.	„	Anwendung.	Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Atomw.	„	Atomwärme.	Scheid.	„	Scheidung.
Best.	„	Bestimmung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Bestandth.	„	Bestandtheil.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
chem.	„	chemisch.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. V.	„	specifisches Volum.
Dampfd.	„	Dampfdichte.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	therm.	„	thermisch.
Eig.	„	Eigenschaften.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erf.	„	Erfindung.	Unters.	„	Untersuchung.
Erk.	„	Erkennung.	Verb.	„	Verbindung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.	Verh.	„	Verhalten.
Gewg.	„	Gewinnung.	volumetr.	„	volumetrisch.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Wirk.	„	Wirkung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsproducten siehe auch Mono- oder Di- oder Tri- u. s. w. -chlor-, -brom- u. s. w. substitutionsproducte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen vorgesetzten resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet). In der Reihenfolge der Substitutionsproducte ist chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so dafs z. B. zu suchen ist: Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u. s. w.

Für die *Schreibweise complicirter Formeln*, namentlich für *aromatische Verbindungen*, ist als Richtschnur in Erwägung genommen, dafs graphische Formeln namentlich aus praktischen Rücksichten allgemein zu vermeiden sind. Die sogenannten „Stellungen der Gruppen am Benzolkern" sind daher mittelst Ziffern in kleinen eckigen Klammern ([2] für die Ortho-, [3] für die Meta- und [4] für die Parastellung in Bezug auf [1]) angebracht und die Bindungsstriche thunlichst derart, dafs die ganze Formel linear bleibt; z. B. in der Formel für *p-Azosulfoxylbenzolphloroglucin:* $C_6H_6(SO_3H)_{[4]}{-}N_{[1]}{=}N{-}C_6H_2(OH)_3$, beziehungsweise für *Diamidotriphenylmethan:* $C_6H_5{-}C{\equiv}[(C_6H_4NH_2)_2H]$.

